

## Verteilungsmechanismus der Verunreinigungen bei der kriechenden Kristallisation, wenn Mischkristalle mit einem Verteilungskoeffizienten kleiner als 1 gebildet werden

Von

G. Danailov, K. Kojtschev und Chr. Rajtschev

Aus der Abteilung für Anorganische Chemie des Chemisch-Technologischen  
Instituts in Sofia-Darwenitza (Bulgarien) und dem Physikalischen Institut  
an der Bulgarischen Akademie der Wissenschaften, Sofia

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 7. Oktober 1969)

Der Einschlußmechanismus bei der kriechenden Kristallisation im Fall der Mischkristallbildung mit einem Verteilungskoeffizient unter 1 wird untersucht. Die Verteilung der Mikrokomponente verläuft ähnlich wie in dem Fall, bei dem die Verunreinigung keine chemische Verbindung mit dem Grundsatz und keine Mischkristalle bildet und die Prozesse des Mitreißen zum Teil analog sind.

*Distribution Coefficient of Impurities in Creeping Crystallization when Mixed Crystals with a Distribution Coefficient  $< 1$  are Formed.*

The "inclusion mechanism" of the creeping crystallization has been studied for the case of mixed crystal formation and distribution coefficient  $< 1$ . The distribution of the micro component has been found to be similar to that of the case, in which the impurity does not form a chemical compound with the major salt component, does not form mixed crystals, and where co-precipitation is partially analogous.

In vier früheren Arbeiten wurde der Verteilungsmechanismus der Verunreinigung bei der kriechenden Kristallisation untersucht in den Fällen, in denen die Verunreinigung keine chemische Verbindung mit dem Grundsatz und keine Mischkristalle<sup>1, 2</sup> oder Mischkristalle mit Verteilungskoeffizient über 1<sup>3</sup> sowie die sogenannten anormalen Misch-

<sup>1</sup> K. Kojtschev, G. Danailov und G. Kassabov, Mh. Chem. **98**, 2315 (1967).

<sup>2</sup> K. Kojtschev, G. Danailov und G. Kassabov, Mh. Chem. **98**, 2321 (1967).

<sup>3</sup> Chr. Rajtschev, G. Danailov und K. Kojtschev, Mh. Chem. **101**, 83 (1970).

kristalle  $(\text{NH}_4\text{Cl}-\text{FeCl}_3)^4$  bildet. Vorliegender Beitrag, der den Fall der Mischkristallbildung mit Verteilungskoeffizienten unter 1 behandelt, schließt den Untersuchungszyklus in dieser Richtung ab.

Dieselbe Arbeitsweise wie bei<sup>3</sup> wurde angewandt. Es wurde mit dem Grundsatz  $\text{K}_2\text{SO}_4$  und Verunreinigung durch radioaktives  $^{51}\text{Cr}$  in Form von  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  sowie mit den Paaren  $\text{Ba}^{2+}$ — $\text{Sr}^{2+}$  in Nitrat- und Chloridform gearbeitet. In den letzten zwei Fällen wurde als Mikrokomponente radioaktives  $^{90}\text{Sr}$  bestimmt.

Die Verteilung der Verunreinigung erwies sich in allen Fällen als analog, und zwar waren die Bodenkristalle reiner als die Fraktionen, die zeitmäßig der kriechenden Schicht entsprachen. Im Laufe der Zeit wurde eine Konzentrierung der Mutterlauge relativ zur Verunreinigung beobachtet, sowie eine Steigerung der Aktivität beider Kristallarten. Der Unterschied der Verunreinigungsgrade bei den verschiedenen Salzpaaren ist auf die verschiedenen  $K$ -Werte und die Verschiedenheit der Ausgangskonzentration der Mikrokomponente zurückzuführen, jedoch ist in allen Fällen die allgemeine Gesetzmäßigkeit gleich.

Die mengenmäßige Verunreinigung pro Gramm der in einer bestimmten Zeitspanne auskriechenden Schicht ist kommensurabel mit dem entsprechenden Gehalt an Mikrokomponenten in der Mutterlauge, woraus zu schließen ist, daß die Verunreinigung der Kristalle in der Kriechschicht vornehmlich mechanisch eingeschlossen ist infolge der Verdunstung der Mutterlauge<sup>1</sup>, und nur ein kleiner Teil davon auf dem Weg des isomorphen Mitreißens. Die Bodenkristalle bilden sich infolge der isothermen Verdunstung der gesättigten Grundsatzlösung, und bei ihnen wird in den Gebieten der Bildung der echten Mischkristalle, unter unseren Bedingungen, die *Doerner—Hoskins*-Gleichung befolgt. Demzufolge ist hier die Verunreinigung immer geringer als bei den Kristallen der Kriechschicht.

Abb. 1 zeigt die Verteilung der Mikrokomponente in den Bodenkristallen und in denjenigen der Kriechschicht als eine Funktion der Zeit im System  $\text{BaCl}_2$ — $\text{SrCl}_2$ . Kurve 1 veranschaulicht die Verteilung der Mikrokomponente in den Bodenkristallen und Kurve 2 in den Kristallen der Kriechschicht. Ein analoges Bild bieten auch die übrigen Fälle.

Abschließend kann von unseren Untersuchungen über die Verteilung der Beimengen bei der kriechenden Kristallisation zu allen betrachteten Fällen Nachstehendes gefolgert werden: In der kriechenden Schicht bildet sich die Grundkristallmasse bei der Verdunstung der Mutterlauge, was letzten Endes zur Trockne führt; und demzufolge liegt die Verunreinigungsmenge pro Gramm immer nahe dem Mikrokomponenten-

<sup>4</sup> K. Kojtschev und G. Danailov, Mh. Chem. **101**, 140 (1970).

gehalt in demjenigen Mutterlaugevolumen, bei dessen Verdunstung ein Gramm der Kristallkruste entsteht. Die Bildung der Bodenkristalle geht bei der isothermen Verdunstung der gesättigten Grundsatzlösung vor sich und der Einschluß der Beimengungen verläuft auf dem Weg der entsprechenden Mitreißvorgänge.

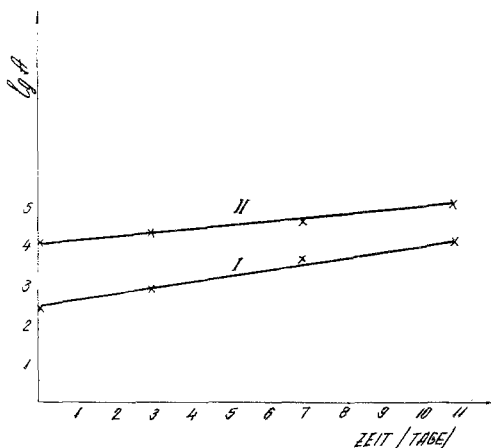


Abb. 1

In den Fällen, bei denen die Verunreinigung keine chemische Verbindung mit dem Grundsatz und keine Mischkristalle oder Mischkristalle mit einem Verteilungskoeffizienten unter 1 sowie anormale Mischkristalle bildet, sind die Kristalle der Kriechschicht reicher an der Mikrokomponente als die Bodenkristalle. Das Gegenteil wird nur in dem Fall beobachtet, in dem  $K > 1$ , infolge der Verarmung an Mutterlauge im Verhältnis zu der Mikrokomponente im Verlauf des Kristallisationsvorgangs und der gleichzeitig sich ergebenden Anreicherung der Bodenkristalle an Verunreinigung.