

## Über das Kriechen kristallisierender Salze, 10. Mitt.

Die Verteilung von isomorphen Beimengungen bei der kriechenden Kristallisation

Von

**N. Kolarow, Z. Bontschewa, N. Tichtschewa und Z. Kirtschewa**

Aus der Abteilung für Anorganische Chemie des Chemisch-technologischen Instituts, Sofia-Darwenitza (Bulgarien)

*(Eingegangen am 2. April 1966)*

Es wurde die Verteilung isomorpher Beimengungen bei der kriechenden Kristallisation, in Abhängigkeit vom Verteilungskoeffizienten ( $K$ ) der isomorphen Beimengung, untersucht.

Es erwies sich, daß, wenn  $K$  kleiner als 1 ist, die Kristalle aus dem Gefäßboden in reinerem Zustand erscheinen als die Kristalle auf der Gefäßwand, und umgekehrt, wenn der Wert für  $K$  größer ist als 1.

Auch kompliziertere Fälle der Verunreinigung bei kriechend kristallisierenden Salzen werden betrachtet, wie z. B. mit zwei isomorphen Beimengungen, deren  $K$ -Werte über und unter 1 liegen, oder beide über 1, wobei aber die eine Beimengung isomorph, die andere nicht-isomorph ist, usw.

Es wird vermutet, daß die kriechende Kristallisation für die Trennung und Darstellung mancher Viren in reinem Zustand benutzt werden könnte.

The distribution of isomorphous impurities during creeping crystallization, in relation to the distribution coefficient ( $K$ ) of the isomorphous impurity, has been investigated. It has been found that with  $K$  smaller than unity, the crystals from the bottom of the vessel appear in a purer state, than those upon its walls and vice versa — when the  $K$ -values are greater than unity.

More complicated cases of distribution of the impurity during the creeping crystallization of salts have also been considered, as for example with two isomorphous impurities, whose  $K$ -values are above or below unity, or only above unity when one of the impurities is isomorphous and the other, non-isomorphous, etc.

The suggestion has been made that perhaps the regularities in creeping crystallization could be used for the separation and obtaining of some viruses in a pure state.

In einigen früheren Beiträgen hat einer von uns gezeigt, daß, wenn das verunreinigende Salz keine Mischkristalle mit dem Grundsatz bildet, die Verteilung der Verunreinigung bei der kriechenden Kristallisation in der Weise verläuft, daß die Kristalle der Kristallkruste mehr verunreinigt erscheinen als die Kristalle auf dem Gefäßboden<sup>1</sup>. Diese Beziehung wird auch bei bivariant eingeschlossenem Wasser und der damit verbundenen hydrolytischen Zersetzung beim Erhitzen beobachtet, sowie bei den Wasserstoff- und Hydroxylionen, die das kristallisierende Salz verunreinigen<sup>2</sup>. Es war von Interesse zu untersuchen, wie die Verunreinigung verteilt wird, wenn das verunreinigende Salz und das kriechend kristallisierende Grundsatz isomorph sind, d. h. wenn während des Kristallisationsprozesses Mischkristalle gebildet werden.

Wir haben für diese Untersuchung die Salzpaare:  $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{KCl}$ ,  $\text{KCl}/\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Br}/\text{KBr}$ ,  $\text{KBr}/\text{NH}_4\text{Br}$ ,  $\text{KCl}/\text{KBr}$ ,  $\text{KBr}/\text{KCl}$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2/\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2/\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{CrO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$  benutzt, welche bei der gemeinsamen Kristallisation aus der wäßrigen Lösung Mischkristalle bilden; das erste Salz ist das kriechend kristallisierende Grundsatz, während das zweite immer die verunreinigende isomorphe Beimengung darstellt.

Einige dieser Salzpaare besitzen einen Verteilungskoeffizienten der verunreinigenden isomorphen Beimengung,  $K = \frac{c_{\text{Kr}}}{c_{\text{Lös}}}$ , kleiner als 1, und für andere Salzpaare ist  $K$  größer als 1. (Hierbei bedeutet  $K$  den Verteilungskoeffizienten,  $c_{\text{Kr}}$  ist die Menge von verunreinigender isomorpher Beimengung, enthalten z. B. in 100 Gewichtseinheiten Mischkristall;  $c_{\text{Lös}}$  ist die Menge an verunreinigender isomorpher Beimengung, enthalten in 100 Gewichtseinheiten Salzmasse, die sich in der Gleichgewichts-Flüssigphase befindet<sup>3</sup>.)

Tabelle 1

Salzpaar Grundsatz/isomorphe Beimengung	Verteilungs- koeffizient, $K$	Gehalt an verunreinigender isomorpher Beimengung in g, enthalten in 1 g Kristallmasse, entnommen aus:	
		dem Gefäßboden	der Kristallkruste
$\text{NH}_4\text{Cl}/\text{KCl}$	< 1	0,0058	0,1873
$\text{KCl}/\text{NH}_4\text{Cl}$	< 1	0,0059	0,0814
$\text{NH}_4\text{Br}/\text{KBr}$	< 1	0,0080	0,0974
$\text{KBr}/\text{NH}_4\text{Br}$	< 1	0,0038	0,0881

<sup>1</sup> N. Kolarow, Mh. Chem. **93**, 851 (1962).

<sup>2</sup> N. Kolarow und Z. Bontschewa, Mh. Chem. **93**, 1254 (1962); N. Kolarow und R. Dobrewa, Mh. Chem. **94**, 1126 (1963).

<sup>3</sup> В. Г. Хлопин. Труды Госуд. радиового инст. **4**, 34 (1938); Chem. Abstr. **33**, 4489; O. Hahn, Angew. Chem. **A 59**, 2 (1947).

In 1000 ml Jenaer Bechergläsern, die zuvor peinlichst gereinigt wurden, bereiteten wir je 200 ml bei Zimmertemp. gesätt. Lösungen des ersten Salzes (Grundsatz). Danach haben wir je 1 g der entsprechenden isomorphen Beimengung, also das verunreinigende „zweite“ Salz als Lösung jeder Probe zugegeben. Die homogenen Lösungen ließen wir kriechend bis zu völligem Verdunsten des Wassers auskristallisieren, was etwa 2 Monate dauerte. Nach der in den früheren Beiträgen beschriebenen Arbeitsweise haben wir

Tabelle 2

Salzpaar Grundsatz/isomorphe Beimengung	Verteilungs- koeffizient, <i>K</i>	Gehalt an verunreinigender isomorpher Beimengung in g, enthalten in 1 g Kristallmasse, entnommen aus:	
		dem Gefäßboden	der Kristallkruste
Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	> 1	0,0419	0,0265
Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	< 1	0,1189	0,1871

Tabelle 3

Salzpaar Grundsatz/isomorphe Beimengung	<i>K</i>	Gehalt an verunreinigender isomorpher Beimengung in g, enthalten in 1 g Kristallmasse, entnommen aus:	
		dem Gefäßboden	der Kristallkruste
K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> /K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	> 1	0,0242	0,0041
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	< 1	0,0074	0,1874

Tabelle 4

Salzpaar	<i>K</i>	Gehalt an verunreinigender isomorpher Beimengung in g, enthalten in 1 g Kristallmasse, entnommen aus:	
		dem Gefäßboden	der Kristallkruste
Verunreinigung — isomorphe Beimengung, 15 g			
K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> /K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	> 1	0,4523	0,2035
Verunreinigung — isomorphe Beimengung, 4 g			
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	< 1	0,0850	0,4826

Tabelle 5

Salzpaar	<i>K</i>	Gehalt an verunreinigender isomorpher Beimengung in g, enthalten in 1 g Kristallmasse, entnommen aus:	
		dem Gefäßboden	der Kristallkruste
Verunreinigung — isomorphe Beimengung, 1 g			
KCl/KBr	< 1	0,0071	0,1109
KBr/KCl	> 1	0,0142	0,0099
Verunreinigung — isomorphe Beimengung, 10 g			
KCl/KBr	< 1	0,0774	0,0856
KBr/KCl	> 1	0,5567	0,5418

Kristallmassen aus dem Gefäßboden und von der auf der Gefäßwand hinaufgekrochenen Kristallkruste entnommen.

Die quantitative Bestimmung der verunreinigenden isomorphen Beimengung wurde in allen Fällen an Proben von 1 g nach den geeignetsten Bestimmungsmethoden vorgenommen. Die erhaltenen Ergebnisse sind in den Tab. 1, 2, 3, 4 und 5 angegeben.

Aus den erhaltenen Ergebnissen ist folgendes zu ersehen:

1. Auch in den Fällen einer isomorphen Verunreinigung läuft ein Prozeß der Verteilung der Verunreinigung bei der kriechenden Kristallisation ab, ähnlich wie bei einer nicht-isomorphen Verunreinigung.

2. Zum Unterschied von der Verteilung der nicht-isomorphen Verunreinigung verläuft aber hier die Verteilung nicht immer in einer und derselben Richtung in der Reihe: Kristalle auf dem Gefäßboden → Kristalle in der Kristallkruste.

3. Von großer Bedeutung für die Verteilungsrichtung einer isomorphen Verunreinigung war der Verteilungskoeffizient.

4. Wenn der Verteilungskoeffizient kleiner als 1 ist, wie bei den Salzpaaren:  $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{KCl}$ ,  $\text{KCl}/\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Br}/\text{KBr}$ ,  $\text{KBr}/\text{NH}_4\text{Br}$ ,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2/\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  u. a., verläuft die Verteilung der isomorphen Beimengung in der Reihe: Kristalle auf dem Gefäßboden → Kristalle in der Kristallkruste, also in derselben Richtung, wie bei einer nicht-isomorphen Beimengung, d. h. die Kristalle auf dem Gefäßboden sind reiner als die Kristalle in der Kristallkruste.

5. Wenn der Verteilungskoeffizient größer als 1 ist, verläuft die Verteilung der isomorphen Beimengung in der in entgegengesetzter Richtung zur Verteilung der nicht-isomorphen Verunreinigung, d. h. die Kristalle in der Kristallkruste erscheinen in reinerem Zustand als die Kristalle auf dem Gefäßboden; dies ist der Fall bei den Salzpaaren  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2/\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{K}_2\text{CrO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$  (und anderen).

Aus dem oben Gesagten folgt, daß der Gehalt an isomorpher Verunreinigung in den auf dem Gefäßboden ausgeschiedenen Kristallen und in den Kristallen der Kristallkruste gleich sein muß, wenn ein Grenzfall (sehr selten) existieren würde, bei dem der Verteilungskoeffizient unabhängig von der Menge der isomorphen Beimengung, gleich 1 wäre. Weiterhin bedeutet dies, daß die kriechende Kristallisation für die qualitative Bestimmung des Verteilungskoeffizienten benutzt werden könnte.

Für die Erklärung der erhaltenen Ergebnisse müßten auch hier die allgemeinen Grundlagen der kriechenden Kristallisation in Betracht gezogen werden, indem man als wesentliche Komponente den Verteilungskoeffizienten — der die Konzentration der verunreinigenden isomorphen Beimengung in der Mutterlauge während des Verlaufs dieser Kristallisation regelt — mit einschließt.

Wenn der Verteilungskoeffizient kleiner als 1 ist, d. h. wenn die Konzentration der verunreinigenden isomorphen Beimengung in der gesättigten Grundsatzlösung größer ist als die in der festen Phase, werden die auf der Gefäßwand ausgeschiedenen Kristalle aus einer Grundsatzlösung gebildet, die an verunreinigender isomorpher Beimengung konzentrierter ist als die am Anfang auf dem Gefäßboden ausgeschiedenen Kristalle. Daher kann man erwarten, daß die ersteren in höherem Grade verunreinigt sein werden als die auf dem Gefäßboden; dies wird auch von unseren Ergebnissen bestätigt.

Wenn umgekehrt der Verteilungskoeffizient größer als 1 ist, d. h. die Konzentration der verunreinigenden isomorphen Beimengung in der gesättigten Grundsatzlösung kleiner ist als die in der festen Phase, dann werden die auf der Gefäßwand ausgeschiedenen Kristalle aus einer gesättigten, kapillar kriechenden Grundsatzlösung gebildet, die verdünnter ist an verunreinigender isomorpher Beimengung, als die auf dem Gefäßboden anfänglich ausgeschiedenen Kristalle. Dies wirkt offenbar bestimmend für die Tatsache, daß die ersteren weniger an der isomorphen Beimengung verunreinigt werden als die letzteren (ausgeschieden auf dem Gefäßboden); auch dies wird vom Experiment bestätigt.

Aus dem bisher Gesagten folgt, daß bei einer isomorphen Verunreinigung die auf dem Gefäßboden ausgeschiedenen Kristalle nicht immer die reinsten sind. Mit einem Verteilungskoeffizienten größer als 1 erscheinen die Kristalle der Kristallkruste in reinerem Zustand als die auf dem Gefäßboden ausgeschiedenen Kristalle — und umgekehrt.

Wenn zusammen mit der isomorphen Verunreinigung auch eine nicht-isomorphe vorhanden ist, hängt es demnach vor allem vom Verteilungskoeffizienten der isomorphen Beimengung ab, ob die Kristallmasse auf dem Gefäßboden oder die Kristallkruste in reinerem Zustand erscheinen wird. Wenn dieser Koeffizient kleiner als 1 ist, folgt — die Ergebnisse der früheren Beiträge<sup>1, 2, 4</sup> anwendend sowie aus dem oben Gesagten —, daß die Kristallmasse auf dem Gefäßboden in reinerem Zustand erscheinen wird. Wenn aber der Verteilungskoeffizient größer als 1 ist, wird die auf dem Gefäßboden ausgeschiedene Kristallmasse mehr verunreinigt durch die isomorphe Beimengung erscheinen und weniger durch die nicht-isomorphe Beimengung, während zugleich die Kristallmasse der Kristallkruste mehr verunreinigt an der nicht-isomorphen Beimengung sein wird und weniger an der isomorphen Beimengung.

Selbstverständlich müssen bei diesem komplizierten Fall von Verunreinigung — wenn man weitgehend gereinigte Kristallmassen des kriechend auskristallisierenden Salzes erhalten will — die Kristalle auf dem Gefäß-

---

<sup>4</sup> N. Kolarow und G. Danailow, *Mh. Chem.* **96**, 1308 (1965); N. Kolarow und R. Dobrewa, *Mh. Chem.* **97**, 964 (1966).

boden und die aus der Kristallkruste getrennt der weiteren kriechenden Kristallisation unterworfen werden. Wie der Reinigungsprozeß verlaufen wird, hängt von den Verteilungskoeffizienten der isomorphen Beimengung und denen der nicht-isomorphen Beimengung ab, in dem Sinne, inwieweit diese Koeffizienten von 1 entfernt sind: der erste über und der zweite unter diesem Grenzwert.

Folgende Grenzfälle sind zu erwarten:

a) Der Verteilungskoeffizient der isomorphen Beimengung und der der nicht-isomorphen Beimengung sind von 1 gleich entfernt, aber in entgegengesetzter Richtung. Unter dieser Voraussetzung kann man bei den nachfolgenden kriechenden Kristallisationen der Kristalle aus dem Gefäßboden und denen der Kristallkruste eine etwa „symmetrische“ Verminderung der Verunreinigung in den Kristallen aus dem Gefäßboden und in den Kristallen der Kristallkruste erzielen. Die ersteren werden verhältnismäßig reiner bezüglich der nicht-isomorphen Beimengung und die letzteren reiner bezüglich der isomorphen Beimengung erhalten.

b) Der Verteilungskoeffizient der isomorphen Beimengung und der der nicht-isomorphen Beimengung sind von 1 verschieden und in entgegengesetzter Richtung entfernt. Dabei bieten sich zwei Möglichkeiten, nämlich, daß der erste Koeffizient weiter über 1 entfernt ist als der zweite unter 1 steht, und umgekehrt. In diesem Fall, der am häufigsten vorkommt, könnte man selbstverständlich die oben erwähnte „symmetrische Verminderung“ der nicht-isomorphen und isomorphen Beimengung in den Kristallen aus dem Gefäßboden und diesen der Kristallkruste mit der Anzahl der durchgeführten kriechenden Kristallisationen nicht beobachten. Je nach der Entfernung der Verteilungskoeffizientenwerte von 1 wird die isomorphe Beimengung gegenüber der nicht-isomorphen in den Kristallen aus dem Gefäßboden mehr oder weniger überwiegen, während in den Kristallen der Kristallkruste mehr oder weniger die nicht-isomorphe Beimengung gegenüber der isomorphen überwiegen wird.

Ähnliche Fälle der Verunreinigung hat man auch, wenn zwei isomorphe Beimengungen mit Verteilungskoeffizienten, die beide kleiner oder größer als 1 sind, zugegen sind. Im ersten Falle werden die Kristalle aus dem Gefäßboden weniger verunreinigt erscheinen als die Kristalle der Kristallkruste; im zweiten Falle ist die Lage umgekehrt. Dabei hängt es von der Entfernung der Verteilungskoeffizienten der zwei isomorphen Beimengungen von 1 (über, bzw. unter) ab, ob die eine oder die andere Beimengung vorherrschen wird. Wenn aber die eine isomorphe Beimengung einen Verteilungskoeffizienten größer als 1, die andere einen kleiner als 1 besitzt, werden die darauffolgenden kriechenden Kristallisationen der Kristalle aus dem Gefäßboden und der Kristalle der Kristallkruste zu immer

weitergehender Reinigung derselben führen, deren Vollkommenheit aber von der Entfernung der Verteilungskoeffizienten von 1 (in entgegengesetzter Richtung) abhängen wird. Unter der Voraussetzung, daß beide Verteilungskoeffizienten gleich entfernt von 1 sind, beobachtet man eine sozusagen „harmonisch verlaufende“ Reinigung der Kristalle auf dem Gefäßboden und der der Kristallkruste. Wenn dies aber nicht der Fall sein sollte, wird in den zwei Kristallarten die eine isomorphe Beimengung gegenüber der anderen mehr oder weniger überwiegend sein.

Selbstverständlich könnten auch andere Fälle gleichzeitiger Verunreinigung bei einer größeren Anzahl von isomorphen und nicht-isomorphen Beimengungen vorkommen. Wie dann die Reinigung durch wiederholte kriechende Kristallisationen der Kristalle aus dem Gefäßboden und der Kristallkruste verlaufen wird, wird von den Verteilungskoeffizientenwerten abhängen, ob nicht etwa Doppelsalze zwischen den Beimengungen gebildet werden, usw. Im allgemeinen kompliziert sich die Klärung der Reinigung bei der kriechenden Kristallisation in diesen nicht sehr einfachen Fällen.

Aus den angesammelten Daten über das Problem der Reinigung von Kristallsalzen mittels kriechender Kristallisation entsteht von selbst folgende Frage: Kann diese Methode mit ihren Gesetzmäßigkeiten nicht auch zur Trennung von Viren voneinander benutzt werden (obwohl sie makromolekulare Systeme sind), wenn letztere in der gesättigten Lösung eines kriechend auskristallisierenden Salzes, z. B. Kochsalz — das in diesem Fall als Träger erscheint —, eingeschlossen werden und dann die Lösung kriechend auskristallisieren gelassen wird.