

Über das Kriechen kristallisierender Salze, 11. Mitt.:

Über Besonderheiten zweier Methoden zur Darstellung reiner kristalliner Salze: Die kriechende Kristallisation und das Zonenschmelzen

Von

N. Kolarow und Z. Bontschewa

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

(Eingegangen am 14. März 1967)

Die kriechende Kristallisation wird als Methode zur weitgehenden Reinigung kristalliner Salze der Methode des Zonenschmelzens gegenübergestellt. Zwischen der Verteilung der Verunreinigung in der Grundkristallmasse bei der kriechenden Kristallisation und der beim Zonenschmelzen existiert ein direkter Zusammenhang, welcher vom Verteilungskoeffizienten bestimmt wird.

Gemeinsame Besonderheiten, wie auch einige Unterschiede dieser beiden Methoden, werden behandelt.

In the present work, the creeping crystallization — as a highly purifying method applied for crystalline salts — is juxtaposed to the zonal melting method for preparing substances of high purification grade. A direct relationship exists between the distribution of impurities in the basic mass of crystalline salt during creeping crystallization and their distribution during zonal melting, which is controlled by the distribution coefficient.

Some peculiarities, common to both methods, as well as some differences, provoked by the nature of the methods, are treated.

In einigen früheren Arbeiten hat einer von uns gezeigt¹, daß bei der isotherm ablaufenden kriechenden Kristallisation der Salze die Verunreinigung in höherem Maße in der auf den Gefäßwänden hochgekrochenen Kristallkruste vertreten ist als in der Kristallmasse auf dem Gefäßboden. Es erwies sich dabei, daß sich mit der Höhe der Kristallkruste auch der Grad der Verunreinigung entsprechend erhöht. Diese Verteilungsweise der

¹ N. Kolarow, Mh. Chem. **93**, 851 (1962).

Verunreinigung zwischen der Kristallkruste und den Kristallen auf dem Gefäßboden gilt aber nur dann, wenn das Grundsalz und das verunreinigende System keine Mischkristalle oder Doppelsalze bilden.

Es wurde später festgestellt, daß, wenn die verunreinigende Substanz isomorph zum Grundsalz ist, nicht unbedingt die oben beschriebene Verteilungsweise erfolgt². Zwei Grenzfälle wurden beobachtet: der erste, wenn die Verteilung der Verunreinigung der Richtung nach mit dem schon erwähnten Fall übereinstimmt, und der umgekehrte Fall, wenn die Verunreinigung in höherem Maße in den Kristallen auf dem Gefäßboden vertreten ist als in der Kristallkruste. Die Erklärung beruht auf dem Wert des Verteilungskoeffizienten der isomorphen Beimengung. Es erwies sich, daß, wenn der Wert dieses Koeffizienten kleiner als 1 ist, die Verteilung der isomorphen Verunreinigung wie bei einer nicht-isomorphen Beimengung erfolgt und umgekehrt, wenn der Wert des Verteilungskoeffizienten größer als 1 ist. Im ersteren Falle erscheinen die Kristalle auf dem Gefäßboden verhältnismäßig mehr gereinigt, als die der Kristallkruste, während im zweiten Falle die Kristalle der Kristallkruste mehr gereinigt erscheinen, als die Kristalle auf dem Gefäßboden.

Wir stellten uns nun die Aufgabe, zwei Erscheinungen zu vergleichen, nämlich die kriechende Kristallisation der Salze mit dem Zonenschmelzen der Salzsysteme, und einige gemeinsame Besonderheiten sowie Unterschiede zwischen diesen Methoden hervorzuheben, was das Erhalten einer Reihe kristalliner Salze in weitgehend gereinigtem Zustand ermöglicht.

Die Methode des Zonenschmelzens³ beruht auf der Tatsache, daß bei der Kristallisation eines homogenen flüssigen verunreinigten Systems man meist eine feste Phase erhält, mit einer Zusammensetzung, die sich mehr oder weniger von der Zusammensetzung der flüssigen Phase unterscheidet. Dies ist den verschiedenen Verteilungskoeffizienten der Beimengungen zu verdanken sowie der Tatsache, daß die Diffusion in der festen Phase außerordentlich gering ist und die Beimengungen aus der flüssigen Phase in die feste Phase praktisch nicht diffundieren. Dabei hängt die Konzentration der Beimengungen im auskristallisierten Teil der Probe von der Menge der Beimengungen im Ausgangsmaterial ab und

vom Verteilungskoeffizienten, $K = \frac{C_s}{C_L}$. Wenn $K < 1$ ist, dann werden die Beimengungen in demjenigen Teil der Probe angehäuft, der zuletzt auskristallisiert, und umgekehrt, wenn $K > 1$ ist.

Bei der Gegenüberstellung dieser Methoden ist eine charakteristische Besonderheit zu bemerken, nämlich, daß die Verunreinigung vom Wert

² N. Kolarow, Z. Bontschewa, N. Tichtscheva und Z. Kirtscheva, Mh. Chem. **97**, 1101 (1966).

³ W. G. Pfann, J. Metals **4**, 747 (1952); В. Дж. Пфанн, Зонная плавка пер. с. англ. (Москва, 1967).

des Verteilungskoeffizienten abhängt. Wenn man nun die bei der kriechenden Kristallisation auf dem Gefäßboden ausgeschiedene Kristallmasse der Kristallmasse, die als erste bei dem Zonenschmelzen erhalten wird, gegenüberstellt, sieht man, daß beide Kristallmassen als weitestgehend gereinigt erscheinen, wenn $K < 1$ ist, und am meisten verunreinigt, wenn $K > 1$ ist.

Bei einer großen Anzahl nicht-isomorpher und isomorpher Beimengungen kann in bezug auf deren Verteilungskoeffizient eine sehr unterschiedliche Verteilung der Beimengungen realisiert werden, dabei aber — nach beiden Methoden — mit bestimmten Koeffizientenwerten, immer in der gleichen Richtung; als Anfang der kriechenden Kristallisation nehmen wir die auf dem Gefäßboden ausgeschiedene Kristallmasse an, während beim Zonenschmelzen der Anfang der Probe dort ist, wo die Kristallisation beginnt.

Sowohl bei der kriechenden Kristallisation als auch beim Zonenschmelzen, kommt man durch mehrmalige Wiederholung dieser Prozesse zu einer Reinigung, die um einige Größenordnungen höher liegt.

Diese beiden Methoden sind selbstverständlich nicht unbegrenzt verwendbar. Beim Zonenschmelzen werden die endothermen Salze bei der Temperatur des Schmelzens mit einer größeren oder kleineren Geschwindigkeit zersetzt. Außerdem wird auch eine Anzahl exothermer Salze thermisch meßbar dissoziiert, wobei in beiden Fällen das Grundsalz entsprechend verunreinigt wird. Offenbar könnte in diesen Fällen vorteilhafter ein Zonenschmelzen aus der gesättigten Lösung durchgeführt werden, bei Temperaturen, die weit unter der Schmelztemperatur der sich zersetzenden Substanz liegt, ganz analog, wie bei dem Zonenschmelzen aus der gesättigten Lösung mancher zersetzbaren organischen Verbindungen⁴. Bei der kriechenden Kristallisation sind nicht alle, z. B. in Wasser löslichen Salze einer solchen Kristallisation fähig. Diejenigen Salze aber — exotherme Verbindungen sowie endotherme Verbindungen, die bei gewöhnlicher Temperatur nicht meßbar zersetzt werden —, die einer kriechenden Kristallisation fähig sind, können mittels dieser Methode weitgehend gereinigt werden.

Es gibt aber, außer den oben betrachteten gemeinsamen Besonderheiten, auch eine Anzahl von Unterschieden, die von der Natur der beiden Prozesse bedingt sind. Diese sind folgende:

Während man beim Zonenschmelzen mit einer einzigen Komponente operiert (die zweite, vertreten durch die Verunreinigungen, wurde nicht in Betracht gezogen), hat man bei der kriechenden Kristallisation unbedingt mit zwei Komponenten zu tun, die die gesättigte Lösung bilden,

⁴ E. F. G. Herington, *Zone melting of organic compounds*, Blackwell (London 1963); E. Херингтон, *Зонная плавка органических веществ* (Москва, 1965), 62, 104.

nämlich dem Lösungsmittel und der gelösten Substanz. Die Anwesenheit des Lösungsmittels ist unvermeidlich, denn erst dadurch wird das Kriechen der kristallisierenden Masse ermöglicht. Hier soll nicht das Zonenschmelzen aus der gesättigten Lösung betrachtet werden, die — wie schon erwähnt — als ein Sonderfall der Reinigung erscheint.

Das Zonenschmelzen wird gezwungen durchgeführt, hervorgerufen von einem polythermischen Prozeß. Die kriechende Kristallisation dagegen läuft isothermisch, ungezwungen ab und steht in engstem Zusammenhang mit dem Wert der Oberflächenspannung der gesättigten Lösung⁵ für eine gegebene unveränderliche Temperatur.

Beim Zonenschmelzen wird das Verhältnis zwischen der Oberfläche und dem Volumen der Probe während des Prozesses nicht geändert. Bei der kriechenden Kristallisation dagegen wird dieses Verhältnis für das gereinigte Salz entsprechend erhöht. In diesem Falle kann man annehmen, daß sich das gelöste Salz von selbst aus der gesättigten Lösung „fortpflanzt“. Dieses „Fortpflanzen“, ausgedrückt in der Formierung der Kristallkruste auf der Gefäßwand, hat zur Folge — auf Grund der Adsorption der Verunreinigung an der Oberfläche der Kristallkruste — die Abscheidung einer reineren Kristallmasse auf dem Gefäßboden.

Beim Zonenschmelzen werden die aufeinanderfolgenden Reinigungen durch mehrmalige Bewegung des Ringofens, die Probe entlang, zustande gebracht. Bei der kriechenden Kristallisation werden die nacheinander folgenden Reinigungen durch Wiederholung der kriechenden Kristallisation an demjenigen Teil der Kristallmasse durchgeführt, der weitestgehend gereinigt erscheint⁶. Übrigens kommt hierzu eine der charakteristischen Besonderheiten der Reinigung durch kriechende Kristallisation, nämlich ihre Trägheit.

Beim Zonenschmelzen bleibt folgende Frage unbeantwortet: Welche ist die Auswirkung der hydrolytischen Spaltung der Salze beim Erhitzen⁷ — die unter Einfluß des bivariant gebundenen Wassers erfolgt — auf den Reinigungsgrad. Wie bekannt, ruft das bivariant gebundene Wasser bei seiner langsamen Abscheidung (beim Erhitzen) aus Kristallen, die Salze einer starken Säure und einer starken Base sind (wie z. B. KBr, NaCl usw.) eine Hydrolyse hervor, auf Grund derer die hochoerhitzten Kristalle, bzw. ihre wäßrigen Lösungen, alkalische Reaktion aufweisen⁸. Diese Hydrolyse, bzw. diese Verunreinigung, zieht man in Betracht bei der Gewinnung von weitgehend gereinigten Salzkristallen, die beispiels-

⁵ N. Kolarow und R. Dobrewa, Mh. Chem. **96**, 1195 (1965).

⁶ N. Kolarow und R. Dobrewa, Mh. Chem. **97**, 964 (1966).

⁷ D. Balarew, Z. anorg. allgem. Chem. **158**, 103 (1926); N. Kolarow, Kolloid-Z. **90**, 28 (1940).

⁸ D. Balarew, Der disperse Bau der festen Systeme (Dresden und Leipzig, 1939), 101.

weise für die Atomgewichtbestimmung mancher Elemente auf chemischem Wege dienen sollen⁹.

Wenn man bei der kriechenden Kristallisation annehmen sollte, daß gleichsam, wie beim Zonenschmelzen, das bivariant gebundene Wasser keine Verunreinigung darstellt, so fällt die beim Erhitzen durch Hydrolyse hervorgerufene Verunreinigung weg, da diese Kristallisation bei gewöhnlicher Temperatur durchgeführt wird.

Die in der vorliegenden Arbeit betrachteten gemeinsamen Besonderheiten sowie die Unterschiede zwischen den beiden Prozessen, die zur Erhaltung von weitgehend gereinigten Substanzen benutzt werden, sind die wichtigsten. Bei einer detaillierteren Betrachtung würden sicher auch andere gefunden werden, die aber keineswegs das allgemeine Bild ändern könnten.

⁹ O. Hönigschmidt und R. Sachtleben, *Z. anorg. allgem. Chem.* **213**, 365 (1933).