

Über den Verteilungsmechanismus der Verunreinigungen bei der kriechenden Kristallisation, wenn keine chemische Verbindung und keine Mischkristalle gebildet werden; 1. Mitt.

Von

K. Koitschev, G. Danailov und G. Kassabov

Aus der Abteilung für Anorganische Chemie des Chemisch-Technologischen Instituts in Sofia-Darwenitza (Bulgarien)

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 9. Juni 1967)

Die Abhandlung behandelt den Verteilungsmechanismus der Verunreinigungen bei der kriechenden Kristallisation.

The mechanism of the distribution of impurities in the process of creeping crystallisation has been considered in the present paper.

Die von *Kolarov* und Mitarbeitern vorgenommenen Studien der kriechenden Kristallisation haben erwiesen, daß die Verunreinigungen nicht gleichmäßig in den Boden- und den kriechenden Kristallen verteilt sind. Wenn keine Mischkristalle mit einem Verteilungskoeffizienten über 1 und keine chemischen Verbindungen gebildet werden, steigt der Prozentsatz der Verunreinigungen mit der Höhe der Kriechschicht¹⁻⁶.

Die Kurve: Verunreinigungen (in Prozent) gegen Höhe, bzw. Zeit weichen meistens von der Exponentialkorrelation, die bei einem reinen

¹ *N. Kolarov* und *R. Dobreva*, Jahrbuch des Chemisch-Technologischen Instituts Sofia-Darwenitza, Band VIII, Heft 1 (1961).

² *N. Kolarov* und *Z. Bontscheva*, Jahrbuch des Chemisch-Technologischen Instituts, Band VIII, Heft 2 (1961).

³ *N. Kolarov* und *R. Schopova*, Jahrbuch des Chemisch-Technologischen Instituts, Band IX, Heft 2 (1962).

⁴ *W. G. Hlopın*, Труды Госуд. радиевого инст. **4**, 34 (1938); Chem. Abstr. **33**, 4489.

⁵ *O. Hahn*, Angew. Chem. **A 59**, 2 (1947).

⁶ *N. Kolarov, Z. Bontscheva, N. Tichschewa* und *Z. Kirtschewa*, Mh. Chem. **97**, 1101 (1966).

Adsorptionsvorgang gültig wäre, stark ab. Dies gab uns den Anlaß zu einem ausführlicheren Studium des Verteilungsvorgangs der Verunreinigungen der Boden- und der kriechenden Kristalle.

In einem Kristallisator mit Durchmesser = 11 cm, dessen Innenwände paraffiniert wurden, um das Auskriechen an denselben zu verhindern, haben wir 200 ml einer mit $^{90}\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ verunreinigten gesättigten Kaliumchloridlösung eingebracht, in die wir zwei parallele Glasplatten $7 \times 70 \times 0,5$ cm getaucht haben. Die Kristallabscheidung am Boden und an den zwei Glasplatten setzte gleichzeitig ein, was als zufällig anzusehen ist. Nach Ablauf von 6, 10, 12 und 15 Tagen wurden die Bodenkristalle mit einer besonderen Vorrichtung herausgenommen; ebenso wurden die auf der *einen* Platte kriechend gebildeten Kristalle vollständig abgelöst, während das Salz auf der zweiten Platte weiter ohne Unterbrechung kriechen gelassen wurde. Die Höhe der Kriechschicht wurde bei den weiteren Probenahmen genau abgemessen. Die Bodenkristalle wurden mehrmals mit gesättigter Kaliumchloridlösung abgespült, die die von der benetzenden Mutterlauge eingebrachten Verunreinigungen praktisch beseitigt. Die vergleichende Messung zeigte, daß die nicht gespülten Kristalle eine mehrere Dutzende Male größere Aktivität aufwiesen. Die periodisch aus der Kriechschicht genommenen Proben wurden zweigeteilt und der eine Teil ebenfalls mit gesättigter Grundsatzlösung behandelt.

Nach Trocknung und Wägung wurden die Kristallmassen zur Homogenisierung in Wasser gelöst. Von den wäßrigen Lösungen wurden bestimmte Volumina abgetropft, die nach völliger Verdunstung Gewichtsmengen von der Größenordnung 0,1 g lieferten. In den angegebenen Zeitspannen wurden auch Proben von der Mutterlauge gezogen; ihr Titerwert betrug 0,25.

Die Verdunstung der Lösung dauerte 15 Tage. In dieser Zeitspanne wurden aus den Bodenkristallen vier Proben hergestellt, von denen die letzte einer zur Trockne verdunsteten Lösung entsprach; diese wurde nicht mit gesättigter Grundsatzlösung abgespült. Vier Proben, je zweigeteilt, wurden von den auf der einen Platte kriechenden Kristallen gezogen. Der Mutterlauge wurden drei Proben entnommen. Die kontinuierlich auf der zweiten Platte kriechende Kristallmasse wurde in vier Zonen geteilt, von denen je eine zeitmäßig den anderen, am 6., 10., 12. und 15. Tag gezogenen Proben entsprach. Die Kristalle der vierten — der obersten — Zone wurden nicht abgenommen, in Anbetracht ihrer geringen Menge.

Nach Ablauf von 25 Tagen ab Herstellung der Proben — dies ist die erforderliche Zeitdauer für das Zustandekommen des radioaktiven Gleichgewichts zwischen ^{90}Sr und seinem Zerfallsprodukt ^{91}Y — wurde ihre Aktivität gemessen. Die festgelegten Aktivitäten wurden in Impulsen pro min/g für die Kristalle und in min/g für die Mutterlauge umgerechnet.

Die Ergebnisse sind in Tab. 1 verzeichnet und in Abb. 1 und 2 graphisch dargestellt.

Tabelle 1.

Zeit- dauer (Tage)	Imp. pro min/g : 100				Imp. pro min/ml : 100 Mutterlauge
	I	II	III	IV	
6	1,292	22,2	200	99,935	74,256
10	2,060	23,9	240	587	92,31
12	3,2	29	259	1700	119,748
15	241,2	81,2	800		

Probe I entspricht den Bodenkristallen, Probe II den periodisch von der ersten Platte abgelösten und mit gesättigter Grundsatzlösung ab gespülten Kristallen, Probe III dem anderen Teil derselben Kristalle, die nicht mit der erwähnten Lösung ab gespült wurden, Probe IV den Kristallen aus den drei Zonen von der zweiten Platte. Abb. 1 zeigt die Gegenüberstellung der Aktivitäten der Proben I und II und Abb. 2 diejenigen von III und IV.

Die kriechende Kristallisation verläuft unregelmäßig. Dabei wurde im Laufe der Zeit eine Verdickung der Kristallkruste beobachtet, die in der ersten, d. i. der untersten Zone der Probe IV am stärksten ausgeprägt war. Letztere wurde bei der Ablösung der Kristalle in zwei möglichst gleiche Teile geteilt. Der äußere Teil zeigte eine Aktivität von $108 \cdot 10^2$ und der innere $88,5 \cdot 10^2$ Impulse pro min/g. Die Tab. 1 sowie Abb. 2 veranschaulichen die Durchschnittsaktivität. Es ist ersichtlich, daß die Verunreinigungsprozente in der Kristallkruste nicht nur von unten nach oben, sondern auch von innen nach außen ansteigen.

Aus den Tabellenangaben ist zu ersehen, daß die Bodenkristalle in ein und derselben Zeitspanne eine ca. zehnfach geringere Aktivität zeigen als diejenigen der Kriechschicht (Probe II). Die Ausnahme in den Proben vom 15. Tag ist auf die Verdunstung zur Trockene zurückzuführen, wobei die Bodenkristalle nicht mit gesättigter Grundsatzlösung gespült wurden.

Das Einschließen der Verunreinigungen in den Bodenkristallen in Gegenwart der Mutterlauge kann durch Adsorption, Innenadsorption und mechanische Einfügung der Mutterlauge in den Kapillaren und den Vakuolen der Kristallmasse zustande kommen. Die Gleichung für die Adsorptionsisotherme hat sich in diesem Fall als anwendbar erwiesen — wie zu erwarten war, da sie für eine konstante Kristalloberfläche abgeleitet ist. In unserem Fall nimmt die Oberfläche laufend von den kolloiden Abmessungen bis zu den Abmessungen des Makrokristalls zu.

Die Überwerte der Verunreinigung der von der Kriechschicht periodisch abgelösten Kristalle (Probe II) sind auf Folgendes zurückzuführen:

Die Kriechschicht ist dendritförmig aufgebaut und bietet dementsprechend eine viel größere Fläche als die Bodenkristalle. Dies bewirkt eine viel stärkere Adsorption pro Gramm. Wenn wir annehmen, daß nach Abspülung mit gesättigter Grundsatzlösung der Kriechmasse und der Bodenkristalle die mechanisch eingefügten Beimengungen beseitigt werden, und die adsorbierte Beimengung ebenfalls in gleichem oder annähernd

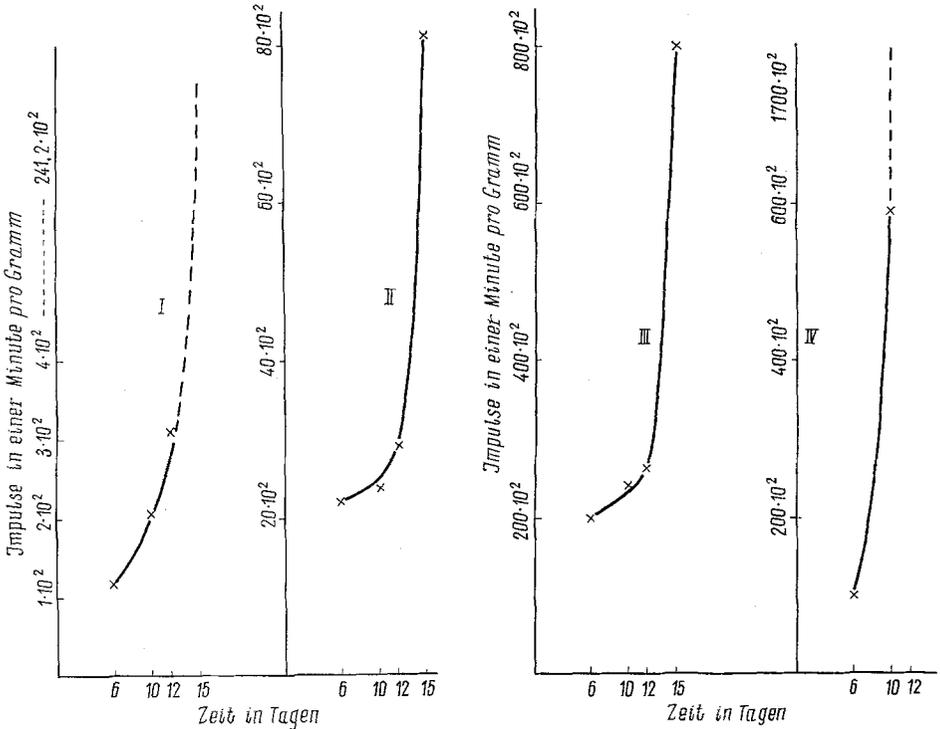


Abb. 1.

Abb. 2.

gleichem Grad beseitigt wird, so wird die Gegenüberstellung der Aktivitäten der zwei Kristallarten zu einer Vorstellung des Verhältnisses zwischen den Flächen der Kristallmassen verhelfen, die am Boden bzw. in der Kriechschicht gebildet wurden:

$$\frac{S_B}{S_K} = \frac{A_B}{A_K}$$

In der Gleichung bedeutet:

- S Fläche
- A Adsorptionsmenge
- B Boden
- K kriechende Kristalle

Tatsächlich zeigt die Tabelle, daß dieses Verhältnis annähernd gleich ist, was auch zu erwarten war. Die Fläche der Kriechschicht, die einem Gramm Kristallmasse entspricht, ist durchschnittlich um das zehnfache größer als die entsprechende Fläche der Bodenkristalle. Der Grund hierfür liegt verständlicherweise im Umstand, daß die Kriechmasse durch die rasche Verdunstung der die Glasfläche benetzenden Lösungsschicht entsteht.

Die Aktivität der mit III bezeichneten Proben übertrifft ca. um das zehnfache die Aktivität der Proben II. Die Ursache dieser Differenz kann einzig in der mechanischen Einfügung der Verunreinigung bei der Verdunstung der Mutterlauge liegen. Es ist ersichtlich, daß der Anteil dieses Faktors um das zehnfache den Adsorptionsanteil übertrifft, d. h. daß er bei der Verteilung der Verunreinigung in der Kriechschicht vorherrschend ist.

Schließlich zeigt die Gegenüberstellung der Werte IV und III, daß die Aktivität der ersten Probe IV ca. zweimal kleiner ist, als diejenige der Probe III, aber die Aktivitäten der zweiten und dritten Zone sind beziehungsweise 2,5- bis 6,5mal größer als diejenige von II. Dies spricht dafür, daß im Fall der ununterbrochenen kriechenden Kristallisation die Mutterlauge bei ihrem Aufstieg durch die Kriechschicht die Verunreinigungen auf ihrem Weg löst und immer weiter in der Kristallmasse hinaufschiebt. Dies ist der Grund der enormen Verunreinigung in der obersten Schicht der Kristallkruste. Die größere Aktivität der Außenteile der Kristallkruste beruht auf dem Umstand, daß die Mutterlauge nicht nur aufwärts, außerhalb, sondern auch seitwärts über die Kapillaren der Kriechschicht strebt. Dabei löst sie die Verunreinigungen in den Innenschichten und befördert sie in die Außenschichten. Außerdem haben sich die Außenschichten, als zeitmäßig später entstanden, in der Regel aus der in bezug auf die Verunreinigung konzentrierteren Mutterlauge gebildet.

Die vorstehenden Ausführungen über den Verteilungsmechanismus der Verunreinigungen bei der kriechenden Kristallisation können in diesem Fall folgenderweise zusammengefaßt werden:

1. Das Einschließen der Verunreinigungen in den Bodenkristallen geschieht vorwiegend auf dem Adsorptionsweg an der Oberfläche und im Inneren sowie durch mechanisches Einfügen der Mutterlauge in die Vakuolen und Kapillaren der erhaltenen Realkristallsysteme.

2. In die Kriechschicht fügen sich die Verunreinigungen vorwiegend mechanisch ein, bei der Verdunstung der Mutterlauge. Die Rolle dieses Faktors ist größer als diejenige der Adsorption, die sogar vernachlässigt werden kann.

3. Die völlige Verdunstung bis zur Austrocknung der Mutterlauge im Verlauf des Prozesses ist wenig wahrscheinlich in Anbetracht ihrer ständigen Bewegung in der Kristallmasse aufwärts und nach außen.

4. Infolge dieser Bewegung löst die Mutterlauge von den entsprechenden Stellen der Kriechschicht ständig die eingeschlossenen Verunreinigungen und befördert sie in der Kristallkruste aufwärts und nach außen. Demzufolge sind die obersten Teile der Kristallkruste in viel höherem Grad verunreinigt und das Verunreinigungsprozent ist in den Außenschichten größer als in den Innenschichten. Letzteres ist auf den Umstand zurückzuführen, daß die Außenschichten später und, in der Regel, aus an Verunreinigungen entsprechend konzentrierter Mutterlauge ausgebildet worden sind.

5. In der Kriechschicht vollzieht sich die Konzentration der Mutterlauge nicht einzig durch Verdunstung, sondern auch durch die Auflösung zusätzlicher Verunreinigungen aus den unteren Schichten.