

# Über den Verteilungsmechanismus der Verunreinigungen bei der kriechenden Kristallisation, wenn keine chemische Verbindung und keine Mischkristalle gebildet werden; 2. Mitt.<sup>1</sup>

Von

**K. Koitschev, G. Danailov und G. Kassabov**

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

*(Eingegangen am 9. Juni 1967)*

Der vorgeschlagene Mechanismus wird in entsprechender analytischer Form dargestellt. Die Versuchsergebnisse stimmen mit den theoretischen Berechnungen überein.

A suitable mathematical form has been given to the proposed mechanism. The experimental results are in good agreement with the theoretical ones.

Die voranstehende Arbeit<sup>1</sup> über die kriechende Kristallisation hat den Mechanismus erhellt, der zur Wirkung kommt beim Einschluß der Verunreinigungen in den Fällen von Adsorption und mechanischem Mitreißen. Vorliegende Studie stellt sich die Aufgabe, die beobachteten Gesetzmäßigkeiten quantitativ festzulegen. Diesbezügliche Voraussetzungen sind:

1. Das Einfügen der Beimengungen in die Kristallkruste verläuft auf dem Weg des Mitreißen — infolge Verdunstens der Mutterlauge an der Oberfläche, auf der das Kriechen stattfindet.

2. Der Anteil der Adsorption ist im gegebenen Fall gering und kann vernachlässigt werden.

3. Die Kristallkruste entsteht aus einer Mutterlauge mit laufend zunehmender Verunreinigungskonzentration.

4. Es wird angenommen, daß der Vorgang isotherm und bei konstanter relativer Luftfeuchtigkeit verläuft.

---

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

Aus diesen vier Voraussetzungen kann die einfache Gesetzmäßigkeit abgeleitet werden, daß die quantitative Verunreinigung in jeder Höhengschicht der Kristallkruste der Beziehung  $A/T$  gleich ist, wo  $A$  die Konzentration der Beimengung in der Mutterlauge und  $T$  der Titer ihrer Lösung ist. Bei Zunahme dieser Konzentration infolge der Verdunstung der Mutterlauge nach der Korrelation  $A_t = A_0 + A_0 K T$ , wo  $A_0$  die Ausgangskonzentration der Verunreinigung zu Beginn der kriechenden Kristallisation,  $t$  die Zeitdauer des Vorgangs und  $K$  der Koeffizient der relativen Konzentrationserhöhung für die Zeiteinheit  $K = \frac{A_t - A_0}{A_0^t}$  ist, wird die Gesamtmenge der Verunreinigung in der Kristallrinde

$$A_{\text{gesamt}} = \int_0^t \frac{A_0 + A_0 k t}{T} m t dt = \frac{A_0 m}{T} \int_0^t (t + k t^2) dt,$$

betragen, wo  $m$  die Menge des in der Zeitdauer  $dt$  kriechend ausgeschiedenen Stoffs ist. Da aber weder  $K$  noch  $m$  im Gesamtverlauf des Vorgangs konstant sind, muß zur partiellen Integration übergegangen werden:

$$A_{\text{gesamt}} = \frac{A_0 m_1}{T} \int_0^{t_1} (t + k_1 t^2) dt + \frac{A_0 m_2}{T} \int_{t_1}^{t_2} (t + k_2 t^2) dt + \dots +$$

$$+ \frac{A_0 m_n}{T} \int_{t_{n-1}}^{t_n} (t + k_n t^2) dt$$

wobei die Konstanten  $K$  und  $m$  aus den Versuchsdaten nach den Korrelationen

$$A_t = A_0 + A_0 k t; \quad \frac{A_t - A_0}{A_0} = \int_0^t k t dt; \quad M_{\text{gesamt}} = \int_0^t m t dt$$

bestimmt werden.

Die auf diese Weise abgeleiteten Korrelationen wurden mit den Ergebnissen verglichen: Die Gesamtmenge der Verunreinigung durch  $^{90}\text{Sr}$  in der gekrochenen Kristallmasse entsprach  $= 2910 \cdot 10^2$  imp/Min.; berechnet waren  $3170 \cdot 10^2$  imp/Min. Dieses Ergebnis ist durchaus befriedigend in Anbetracht der unvermeidlich niedriger ausfallenden Daten der radio-metrischen Bestimmung.

In annähernder Form können diese Korrelationen auf nachstehende Weise dargestellt werden:

$$A_{\text{gesamt}} = \frac{A_0 m \left( \frac{t^2}{2} + \frac{k t^3}{3} \right)}{T}. \quad (1)$$

Aus Gl. (1) kann folgender Schluß gezogen werden: je stärker die Löslichkeit des Grundsalzes, d. h. je höher der Titer der gesätt. Lösung ist, desto geringer ist die Verunreinigung der Kriebschicht. Diese Schlußfolgerung wird von den Versuchsergebnissen bestätigt, die von *Kolarov* und *Dobrev*<sup>2</sup> für zahlreiche kriechend kristallisierende Salze angegeben wurden. An und für sich spricht diese Tatsache für unseren Mechanismus.

Es mag auffallen, daß Gl. (1) die in die Bodenkristalle eingeschlossene Verunreinigung nicht berücksichtigt. Es ist noch einmal darauf hinzuweisen, daß letztere um zwei Größenordnungen niedriger als bei der kriechend gebildeten Schicht und eigentlich im Wert der empirischen Konstante enthalten ist.

In unserer ersten Arbeit<sup>1</sup> haben wir festgestellt, daß die Verunreinigung in der kriechend gebildeten Kristallmasse eine zusätzliche Umverteilung erfährt, und zwar werden im Laufe der Zeit die unteren Schichten reiner zu Lasten der oberen Schichten, in denen die Verunreinigungen angereichert werden. Die Gesamtsumme der Verunreinigungen bleibt natürlich unverändert. Diesen Sachverhalt erklären wir mit der laufenden Abspülung durch Mutterlauge von einer gewissen Menge mechanischer Beimengung der unteren Schichten, wodurch die oberen Schichten faktisch aus einer an Verunreinigungen reicheren Mutterlauge gebildet werden.

Wenn die erste Schicht in der Zeit  $t_1$  gebildet wird, beträgt demnach das in derselben enthaltene Verunreinigungsquantum nach der Gl. (1)

$$A' t_1 = \frac{A_0 m_1}{T} \left( \frac{t_1^2}{2} + \frac{k_1 t_1^3}{3} \right).$$

Jedoch wird bei der Bildung der zweiten Schicht in der Zeit  $t_2 - t_1$  die erste Schicht an Verunreinigungen mit  $B/t_2 - t_1$  verdünnt, wenn  $B$  die für eine Zeiteinheit abgespülte quantitative Verunreinigung ist. So wird die Gesamtverunreinigung der zweiten Schicht

$$A'' t_2 = \frac{A_0 m_2}{T} \left( \frac{t_2^2}{2} + \frac{k_2 t_2^2}{3} - \frac{t_1^2}{2} - \frac{k_2 t_1^3}{3} \right) + B(t_2 - t_1)$$

betragen. Für die erste Schicht lautet die Formel nach Ablauf der Zeit  $t_2$

$$A' t_2 = \frac{A_0 m_1}{T} \left( \frac{t_1^2}{2} + \frac{k_1 t_1^3}{3} \right) - B(t_2 - t_1).$$

<sup>2</sup> *N. Kolarov* und *R. Dobrev*, Jahrbuch des Chemisch-Technologischen Instituts Sofia-Darwenitza, Bd. VIII, Heft 1 (1961).

Auf diese Weise verläuft der Vorgang weiter, und bei der  $n$ -ten Schicht wird die Formel lauten

$$A^n t_n = \frac{A_0 m_n}{T} \left( \frac{t_n^2}{2} + \frac{k_n t_n^3}{3} - \frac{t_{n-1}^2}{2} - \frac{k_n t_{n-1}^3}{3} \right) + B (t_n - t_{n-1}).$$

Gleichzeitig wird die erste Schicht bezüglich Verunreinigungen noch mehr verdünnt sein, und zwar:

$$A' t_n = \frac{A_0 m_1}{T} \left( \frac{t_1^2}{2} + \frac{k_1 t_1^3}{3} \right) - B (t_n - t_1).$$

Hieraus können wir das Verhältnis

$$\frac{A' t_n}{A^n t_n} = \frac{m_1 \left( \frac{t_1^2}{2} + \frac{k_1 t_1^3}{3} \right) - B (t_n - t_1)}{m_n \left( \frac{t_n^2}{2} + \frac{k_n t_n^3}{3} - \frac{t_{n-1}^2}{2} - \frac{k_n t_{n-1}^3}{3} \right) + B (t_n - t_{n-1})} \quad (2)$$

ableiten.

Die Konstante  $B$  bestimmen wir, indem wir die Differenz zwischen der Gesamtverunreinigung in der ersten Schicht und die festgelegte Verunreinigungsmenge in derselben Schicht nach der Zeit  $t$  durch  $t$  dividieren.

Die Nachprüfung hat erwiesen, daß die Abweichung zwischen dem gefundenen Verhältnis  $\frac{A' t_n}{A^n t_n}$  und der theoretischen Berechnung mit  $^{90}\text{Sr}$  0,05 beträgt. Diese Übereinstimmung zwischen den Versuchsverhältnissen und den theoretischen Berechnungen spricht zugunsten des vorgeschlagenen Mechanismus. Es ist noch zu vermerken, daß, wenn die erhaltenen Kurven der Korrelation „Verunreinigung—Höhe“ bzw. „Verunreinigung—Zeit“ nach dem Polynom von *Lagrange* oder *Newton* dargestellt werden, das Polynom alternierend wäre, was mit der Ableitung von Gl. (2) übereinzustimmen scheint.

Unsere quantitative Behandlung der Frage bedient sich natürlicherweise gewisser Vereinfachungen. So z. B. übergehen wir die gewisse Verdickung der Schichten senkrecht zur Kriechrichtung, und nehmen eine gleichmäßige Dicke in Längsrichtung der Kriechschicht an. Übrigens kommen derartige Fälle vor, wie dies *Kolarov et al.*<sup>3</sup> darlegen. Die Berücksichtigung der Stärkezunahme der Schichten würde die Gl. (1) und (2)

<sup>3</sup> *N. Kolarov und R. Schopova*, Jahrbuch des Chemisch-Technologischen Instituts, Bd. IX, Heft 2 (1962).

beträchtlich komplizieren, weil einerseits die Werte der Konstanten  $m$  nicht als

$\int_{t_n}^{t_m} m dt = M$ -Schichten, sondern entsprechend als  $\int_{t_n}^{t_m} m dt + \Delta m =$   
 $= M$ -Schichten darzustellen wären, wo  $\Delta m$  die Zunahme der unteren Schichten für die Zeitspanne  $t_n$  bis  $t_m$  bedeuten würde, und andererseits könnte die Konstante  $B$  nicht als die einfache Beziehung  $A_{\text{Anfang}} - A_{\text{Ende}}/t$  eingesetzt werden. Dies alles würde das Endergebnis nicht merklich beeinflussen, also die analytischen Ausdrücke überflüssigerweise komplizieren.

Die Konstante  $B$  ist von der Struktur der Kriechschicht abhängig. Je poröser letztere ist, d. h. je größer die Berührung zwischen derselben und der Mutterlauge ist, desto größer ist der Wert  $B$ .

Aus der Gl. (2) ist zu ersehen, daß im Lauf der Zeit die Verunreinigung in der ersten Schicht laufend abnimmt, und sie sollte gegen Null verlaufen, wenn  $t$  sich Unendlich nähert. Eine derartige Extrapolation wäre jedoch nicht sinnvoll, in Anbetracht des Verlaufs des Prozesses selbst sowie auch der Adsorptionsprozesse, die im behandelten Fall außer acht gelassen werden. Letzten Endes sind diese auch zu berücksichtigen, so groß auch ihre Abnahme in den unteren Schichten infolge des Abspülens sein mag, denn die Adsorptionsmenge der Kristalle der Kriechschicht wird ihre Grenze vorstellen. Übrigens wird diese Menge nach der bekannten *Freundlichschen* Isotherme bis zu irgendeinem Sättigungswert sogar zunehmen, weil die Mutterlauge, die die Schichten abspült, mit der Zeit immer konzentrierter an Verunreinigungen wird.

Aus diesen Ausführungen kann die Schlußfolgerung gezogen werden, daß die Verteilung der Verunreinigungen bei der kriechenden Kristallisation auf einfaches Mitreißen und mechanische Einschlußprozesse hinausläuft. Was die Verteilung der Verunreinigung in der Kriechschicht und in den Bodenkristallen betrifft, so müssen diese zwei Prozesse als voneinander unabhängig abgegrenzt werden: die Bodenkristalle nehmen die Verunreinigungen nach Gesetzmäßigkeiten der Adsorption auf, wobei auch die mechanisch eingeschlossene Mutterlauge zu berücksichtigen ist. Die Kristalle der Kriechschicht dagegen nehmen die Verunreinigungen hauptsächlich auf den Weg des mechanischen Mitreißens auf, worauf auch der sehr hohe Wert der Verunreinigung im Vergleich zu den Bodenkristallen zurückzuführen ist.