

Über das Kriechen kristallisierender Salze, 12. Mitt.:

Die Verteilung mehrerer verunreinigender Salze bei der kriechenden Kristallisation

Von

N. Kolarow und R. Dobrewa

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

(Eingegangen am 23. Oktober 1967)

Es werden experimentelle Ergebnisse dargelegt, welche die Verteilung mehrerer verunreinigender Salze bei kriechender Kristallisation betreffen. Sie bestätigen die in einem früheren Beitrag¹ auf Grund des Verteilungskoeffizienten gemachten Schlußfolgerungen.

Experimental data are given treating the distribution of more than one impurities during creeping crystallization. They confirm the conclusions made in a previous contribution¹ on the basis of the distribution coefficient.

In einer früheren Arbeit hat einer von uns gezeigt, daß die Verteilung des verunreinigenden Salzes bei der kriechenden Kristallisation zwischen den auf dem Gefäßboden ausgeschiedenen Kristallen und denen der Kristallkruste, wenn Verunreinigung und Grundsatz isomorph sind, in einer Weise verläuft, welche eindeutig vom Verteilungskoeffizienten bestimmt wird¹.

Dabei wurde als Schlußfolgerung betont, daß im Falle, wenn das Grundsatz mehr als *ein* verunreinigendes Salz enthält, diese Salze sich in den Kristallen auf dem Gefäßboden und in der Kristallkruste, gemäß dem Verteilungskoeffizienten befinden werden. Es können also z. B. die Kristalle auf dem Gefäßboden bezüglich des einen verunreinigenden Salzes verhältnismäßig reiner erscheinen, während sie bezüglich des zweiten

¹ N. Kolarow, Z. Bontschewa, N. Tichtscheva und Z. Kirtschewa, *Mh. Chem.* 97, 1102 (1966).

verunreinigenden Salzes unreiner sind — und umgekehrt für die Kristalle der Kristallkruste. In diesem Fall ist der Wert des Verteilungskoeffizienten des einen verunreinigenden Salzes kleiner als 1, während der des zweiten verunreinigenden Salzes größer als 1 ist. Wenn die Verteilungskoeffizienten beider verunreinigender Salze größer als 1 sind, so werden sie im größeren Grade als Verunreinigung in den auf dem Gefäßboden ausgeschiedenen Kristallen eingeschlossen als in den Kristallen der Kristallkruste, und umgekehrt, wenn ihr Verteilungskoeffizient kleiner als 1 ist, werden sie als Verunreinigung in die Kristalle der Kristallkruste „ausgetragen“. Quantitativ betrachtet, hängt die Verunreinigung von der Abweichung der Werte des Verteilungskoeffizienten von 1 ab (ob kleiner oder größer). Wenn im Grundsatz, gemeinsam mit den isomorphen Beimengungen, auch nichtisomorphe zugegen sind, ist die Verschiedenartigkeit der Verunreinigung der Gefäßbodenkristalle von denen der Kristalle der Kristallkruste offenbar entsprechend größer.

Zweck des vorliegenden Beitrags ist, die in einem früheren Beitrag¹ dargelegten Schlußfolgerungen experimentell zu prüfen.

Wir haben folgende Kombinationen von Grundsatz-Verunreinigungen gewählt, wobei in einigen Fällen die Verteilungskoeffizienten größer, in anderen kleiner als 1 sind:

Grundsatz KCl; verunreinigende Salze: NH_4Cl und KBr .

Grundsatz K_2CrO_4 ; verunreinigende Salze: $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ und K_2SO_4 .

Grundsatz K_2CrO_4 ; verunreinigende Salze: K_2SO_4 und KCl.

Grundsatz K_2SO_4 ; verunreinigende Salze: K_2CrO_4 und KCl.

Grundsatz NH_4Cl ; verunreinigende Salze: KCl und K_2SO_4 .

Grundsatz KCl; verunreinigende Salze: NH_4Cl , KBr und K_2SO_4 .

Grundsatz K_2CrO_4 ; verunreinigende Salze: $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$, K_2SO_4 und KCl.

Alle Grundsätze weisen eine bedeutende Kriechtendenz auf².

Sämtliche Salze wurden im höchsten Reinheitsgrad eingesetzt.

Die bei 20° C gesätt. Lösungen, im Volumen von 200 ml, bereiteten wir in Jenaer 1-l-Bechergläsern. Nach der Zugabe der verunreinigenden Salze (in äquivalenten Mengen, bezogen auf NH_4Cl 0,7 g/200 ml) ließen wir die Lösungen kriechend auskristallisieren, bis zu völligem Verdampfen des Wassers, was ungefähr zwei Wochen in Anspruch nahm.

Danach wurden die Kristalle der Kristallkruste auf verschiedener Höhe vorsichtig abgekratzt (Breite des Bandes 10 mm), ebenso die aus dem Gefäßboden. Davon wurden lufttrocken Proben auf der analytischen Waage abgewogen und der Prozentgehalt der darin enthaltenen verunreinigenden Salze bestimmt. Zu diesem Zweck benutzten wir die zweckentsprechenden anerkannten analytischen Methoden.

² N. Kolarow und R. Dobrewa, Mh. Chem. 94, 914 (1963).

Die Ergebnisse sind in den Tab. 1 und 2 wiedergegeben. Sie zeigen, daß die im Beitrag¹ gemachten Schlußfolgerungen vom Experiment völlig bestätigt wurden. Jede einzelne Verunreinigung wird zwischen den Kristallen der Kristallkruste (in der Höhe) und denen auf dem Gefäßboden gemäß ihrem Verteilungskoeffizienten verteilt, in einer Weise, welche von der Abweichung dieses Koeffizienten von 1 abhängt, in Richtung und Größe. Einen gewissen Einfluß auf den Grad des Einschließens einer bestimmten isomorphen Beimengung in den Kristallen der Kristallkruste und in denen des Gefäßbodens, in Anwesenheit mehrerer isomorpher Beimengungen, übt wahrscheinlich auch die Änderung der „Lösungsfähigkeit“ des Grundsalzes bezüglich dieser Beimengung aus, welche durch die anderen Beimengungen verursacht wird.

Tabelle 1. Zwei-Komponenten-Verunreinigung

Grundsalz	Verunreinigung	Verteilungskoeffizient	Gehalt an Verunreinigung in 100 Gewichtsteilen der Kristallmasse, entnommen aus			
			dem Gefäßboden	der Kristallkruste auf einer Höhe von (cm)		
				6	14	29
KCl	NH ₄ Cl	< 1	0,042	0,106	—	—
	KBr	< 1	0,240	2,379	—	—
K ₂ CrO ₄	(NH ₄) ₂ CrO ₄	> 1	9,684	8,940	8,620	—
	K ₂ SO ₄	> 1	12,061	7,340	6,221	—
K ₂ CrO ₄	K ₂ SO ₄	> 1	10,630	6,350	—	—
	KCl	nichtisom. Beim.	4,170	7,450	—	—
K ₂ SO ₄	K ₂ CrO ₄	< 1	0,062	2,565	—	—
	KCl	nichtisom. Beim.	0,894	4,768	—	—
NH ₄ Cl	KCl	< 1	0,420	2,280	3,390	3,930
	K ₂ SO ₄	nichtisom. Beim.	0,580	0,780	1,970	8,840

Tabelle 2. Drei-Komponenten-Verunreinigung

Grundsalz	Verunreinigung	Verteilungskoeffizient	Gehalt an Verunreinigung in 100 Gewichtsteilen der Kristallmasse, entnommen aus		
			dem Gefäßboden	der Kristallkruste auf einer Höhe von (cm)	
				6	14
KCl	NH ₄ Cl	< 1	0,052	0,168	4,984
	KBr	< 1	0,324	1,956	4,100
	K ₂ SO ₄	nichtisom. Beim.	0,736	0,810	1,056
K ₂ CrO ₄	(NH ₄) ₂ CrO ₄	> 1	9,552	8,850	8,290
	K ₂ SO ₄	> 1	12,906	7,602	6,920
	KCl	nichtisom. Beim.	3,880	5,632	6,920