

Über anomale Mischkristalle vom Typ Ammoniumchlorid—Kobalt(II)chlorid—Wasser

Von

Chr. Balarew, D. Trendafelew und Dr. Draganova*

Aus dem Institut für allgemeine und anorganische Chemie
an der Bulgarischen Akademie der Wissenschaften, Sofia,
und der Chemisch-Technologischen Hochschule, Burgas

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 2. Dezember 1968)

Untersucht wurde das System $\text{NH}_4\text{Cl}—\text{CoCl}_2—\text{H}_2\text{O}$ bei $25,0^\circ\text{C}$ mit und ohne Überschuß an HCl in der Lösung. Bestimmt wurden die Kristallisationsbereiche der anomalen Mischkristalle auf der Basis von Ammoniumchlorid, der anomalen Mischkristalle auf der Basis des Doppelsalzes $2\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und der Kristallisationsbereich von $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Die Gegenwart eines Säureüberschusses in der Lösung übt eine entsalzende Wirkung aus.

Es wird gezeigt, daß die anomalen Mischkristalle Systeme darstellen, in denen mit der Zeit langsame Veränderungen eintreten. Die Einbaukomponente im Ammoniumchlorid ist das Doppelsalz $2\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Dieses liegt metastabil im Kristallisationsbereich des Ammoniumchlorids vor und zerfällt langsam in seine Bestandteile. Das dabei gebildete Kobalt(II)chlorid verbleibt adsorbiert im Kristallverband des Ammoniumchlorids und wird zusätzlich hydratisiert.

Anomalous Mixed Crystals of the Ammonium Chloride—Cobalt(II) Chloride—Water Type

The system $\text{NH}_4\text{Cl}—\text{CoCl}_2—\text{H}_2\text{O}$ is investigated at $25,0^\circ\text{C}$, with and without excess of HCl . The crystallization ranges of the anomalous mixed-crystals on the basis of ammonium chloride, of the anomalous mixed-crystals on the basis of the double-salt $2\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and of $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ were determined. The presence of HCl in the solution decreases the

* Am Versuchsteil hatte auch Frau *Margarita Sheleva-Vogel* Anteil, wofür ihr die Autoren ihren Dank aussprechen.

solubilities of the different phases occurring in the above system.

It is shown that the anomalous mixed-crystals represent systems undergoing slow changes in time. The component which is built in ammonium chloride is the double-salt $2\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. It is unstable in the crystallization range of ammonium chloride. This is why it decomposes slowly, into its components. The cobalt(II) chloride set free remains adsorbed in the ammonium chloride crystals and is hydrated additionally.

Das System Ammoniumchlorid—Kobalt(II)chlorid—Wasser ist der typische Fall eines Systems, in dem sich nach Angaben vieler Autoren anomale Mischkristalle bilden. Die Natur dieser anomalen Mischkristalle ist bis zum heutigen Tage nicht völlig geklärt. Die einzelnen Autoren vertreten verschiedene Meinungen hinsichtlich der thermodynamischen Stabilität dieser anomalen Mischkristalle, des Mechanismus ihrer Bildung, der Art der Einbaukomponente u. a. m. Aus eben diesen Gründen machten wir es uns zur Aufgabe, einige in der Literatur beschriebene Versuche zu wiederholen, wobei die Bedingungen und die Art der Kristallgewinnung variiert wurden. Wir verfolgten die an den Kristallen mit der Zeit auftretenden Veränderungen und erweiterten obige Untersuchungen, indem wir das von uns untersuchte System als Einzelfall des Vierstoffsystems Ammoniumchlorid—Kobalt(II)chlorid—Salzsäure—Wasser betrachteten.

Literaturübersicht

Schon *Lehmann*¹ stellte bei mikroskopischen Beobachtungen fest, daß die anomalen Mischkristalle keinen einheitlichen Aufbau aufweisen, was auf das Vorhandensein orientierter Einschließungen zurückzuführen ist. *Roozeboom*² lenkte als erster die Aufmerksamkeit darauf, daß in diesem Falle die gleichzeitige Kristallisation eines Doppelsalzes und einer von ihm als homogen angenommenen festen Lösung vorliegt. Das System $\text{NH}_4\text{Cl}—\text{CoCl}_2—\text{H}_2\text{O}$ wurde vom Standpunkt der physikochemischen Analyse erstmalig von *Foot*³ untersucht, der jedoch — aus nur fünf Meßpunkten — den Schluß zog, daß die von ihm gewonnenen Mischkristalle homogen sind. *Clendinnen* und *Rivett*⁴ wiesen das Vorhandensein des Doppelsalzes $2\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nach und hielten die Existenz des Doppelsalzes $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ für wahrscheinlich. Eine Reihe von Kristallographen, darunter *Spangenberg* und *Neuhaus*⁵, *Gruner* und *Sieg*⁶, unternahmen den Versuch, den Mechanismus der Bildung anomaler Mischkristalle zu erklären, um die

¹ *O. Lehmann*, Z. Kryst. **8**, 438 (1883); Molekularphysik **1**, 427 (1883); Z. physik. Chemie **6**, 229 (1890).

² *H. W. B. Roozeboom*, Z. physik. Chemie **10**, 145 (1892).

³ *H. Foot*, J. Amer. Chem. Soc. **34**, 880 (1912).

⁴ *F. W. Clendinnen* und *A. C. D. Rivett*, J. Chem. Soc. [London] **123**, 1634 (1923).

⁵ *K. Spangenberg* und *A. Neuhaus*, Chemie der Erde **5**, 487, 554 (1930).

⁶ *E. Gruner* und *L. Sieg*, Z. anorg. allgem. Chemie **229**, 175 (1936).

von ihnen festgestellte Tatsache der Erhaltung des Wertes der Gitterkonstante von Ammoniumchloridkristallen trotz des hohen Gehaltes an Kobalt(II)chlorid darin zu erklären. *Ritzel*⁷ stellte bei der Untersuchung des Systems $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{FeCl}_3-\text{H}_2\text{O}$ fest, daß der Gehalt an FeCl_3 in den Kristallen mit der Zeit absinkt, was ihn zu der Annahme führte, daß die sich im Gleichgewicht befindende feste Phase das reine NH_4Cl oder Ammoniumchlorid mit einem niedrigen Gehalt an Eisen(III)ionen ist. Der Autor stieß auf ernsthafte Schwierigkeiten bei dem Versuch, die Mutterlauge möglichst vollständig von den Kristallen abzusaugen. Den Mischmechanismus erklärte *Ritzel* mit Adsorption.

Nach *Balarew*⁸ zeigen die anomalen Mischkristalle in gewisser Beziehung ein Verhalten, das dem der neuen Art Mischkristalle vom Typ $\text{BaSO}_4-\text{KMnO}_4$ ähnlich ist. Er vertritt die Auffassung, daß sich die anomalen Mischkristalle auf der Grundlage der inneren Adsorption bilden. Die von demselben Autor durchgeführten Untersuchungen an CoCl_2 oder FeCl_3 enthaltenden Ammoniumchloridkristallen weisen einen erheblichen Gehalt an bivalent gebundenem Wasser auf, das die innen adsorbierten Ionen in dem Realkristallsystem hydratisiert⁹. Auch die Untersuchungen von *Srebrow*¹⁰ über die genaue Zusammensetzung der anomalen Mischkristalle wiesen auf ein erhebliches Schwanken der Menge des in ihnen enthaltenen Wassers hin. Genau wurde das System $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{CoCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ von *Kurnakov* und Mitarb.¹¹ untersucht. Diese Röntgenstrukturuntersuchungen zeigten, daß sich zwischen dem Ammoniumchlorid und dem Doppelsalz bzw. dem Kobalt(II)chlorid auch echte Mischkristalle, allerdings mit sehr beschränkter Löslichkeit bilden, so daß die große Menge des im NH_4Cl enthaltenen CoCl_2 auf diese Weise nicht erklärt werden kann. Auf Grund von kristalloptischen Untersuchungen und Bestimmung der Dichte gelangten *Kurnakov* und Mitarb. zu der Annahme, daß die anomalen Mischkristalle mikrodisperser Struktur besitzen und aus in den Ammoniumchloridkristallen eingeschlossenem Doppelsalz von der Seite des Ammoniumchlorids und aus in dem Doppelsalz eingeschlossenem Kobalt(II)chlorid von der anderen Seite des Diagramms bestehen. Das System $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{CoCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ wurde zwei Jahre später auch von *Benrath* und *Neumann*¹² untersucht. Die benutzte Arbeitsmethode erlaubt aber keine eindeutige Auswertung der gewonnenen Resultate in Hinsicht auf die Stabilität der anomalen Mischkristalle. *Tilmans*¹³ untersuchte das Dendritenwachstum der Ammoniumchloridkristalle und den Einfluß verschiedener Ionen auf die Form der gewonnenen Kristalle. Er erklärt den Eintritt dieser Ionen in das NH_4Cl durch Adsorption und einen Einfluß dieser Ionen auf die Art des Zusammenwachsens der einzelnen Ammoniumchloridblöcke. Einen neuen Weg zur Untersuchung der Natur der anomalen Mischkristalle beschritten in letzter Zeit *Makarov* und Mit-

⁷ A. Ritzel, Chemie der Erde **1**, 9 (1919).

⁸ D. Balarew, Kolloidchem. Beih. **30**, 289 (1930); **33**, 300 (1931).

⁹ D. Balarew, Koll. Z. **83**, 319 (1938).

¹⁰ B. Srebrow, Koll. Z. **58**, 298 (1932).

¹¹ Н. С. Курнаков, Н. П. Лужная und В. Г. Кузнецов, Изв. АН СССР, отд. хим. наук № 1, 577 (1937); Chem. Zbl. **1939** I, 4897.

¹² A. Benrath und E. Neumann, Z. anorg. allgem. Chemie **234**, 174 (1939).

¹³ Ю. Я. Тильманс Кристаллизация солей из водных растворов в присутствии примесей разных ионов. Фрунзе 1957.

arb.¹⁴; indem sie direkte thermodynamische Methoden benutzen, beweisen sie, daß die anomalen Mischkristalle sich nicht im Gleichgewicht befindliche Systeme darstellen und daß die echte Gleichgewichtsphase neben dem Kristallisationsbereich des Doppelsalzes das reine NH_4Cl ist. Bei der Untersuchung des Wasserdampfdruckes über den anomalen Mischkristallen stellten sie fest, daß dieser, unabhängig von der Zusammensetzung der Kristalle, einen konstanten Wert behält. Da aber dieser Dampfdruck höher liegt als der Wasserdampfdruck, den unter gleichen Bedingungen das Doppelsalz $2 \text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{CoCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ besitzt, nehmen *Makarov* und Mitarb. auf Grund verschiedener Überlegungen an, daß die Einbaukomponente im NH_4Cl das noch unbekanntes Doppelsalz $3 \text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{CoCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ist.

Arbeitsmethodik

Unsere Versuche wurden in Glasgefäßen mit Schliffverschluß und Doppelwänden zum Thermostatieren mit einem Ultrathermostat durchgeführt. Mit einem Magnetrührwerk wurde intensiv gerührt. Zur Erreichung des Gleichgewichtes wurden zwei Methoden angewandt — die Methode der isothermen Kristallisation durch schnelles Abkühlen einer bei höheren Temperaturen gesättigten Lösung und die Methode der isothermen Verdampfung einer bei der gegebenen Temperatur gesättigten Lösung durch Überleiten von Trockenluft.

Alle benutzten Reagentien waren analysenrein (NH_4Cl „Reanal“, CoCl_2 „Chemapol“, HCl „Merck“). Alle Sicherheitsmaßnahmen für sauberste Arbeit wurden auf das strengste eingehalten. Bei ununterbrochenem Rühren wurden die Proben für die Analyse nach 24stdg. Thermostatieren entnommen, außer in den Fällen, die weiter unten konkret erwähnt werden. Die Probenahme der flüssigen und festen Phase geschah mit einer Pipette, die durch einen Polyäthylenschlauch mit einer Glasfritte G-3 verbunden war.

Die Analysen wurden wie folgt durchgeführt: Die Ammoniumionen wurden nach der Methode *Parnas—Wagner*, die Chloridionen nach der Methode von *Mohr* und die Kobaltionen komplexometrisch durch Resttitration mit einer 0,025*m*-Bleinitratlösung, Indikator Xylenorange und Puffer Urotropin, bestimmt. Die Salzsäure ließ sich aus dem Unterschied zwischen der Gesamtmenge der Chloridionen und der Chloridionenmenge, die stöchiometrisch den festgestellten Mengen Ammonium- und Kobaltionen entspricht, berechnen. Bei der Untersuchung des Vierstoffsystems $\text{NH}_4\text{Cl}—\text{CoCl}_2—\text{HCl}—\text{H}_2\text{O}$ wurde lediglich die Methode der isothermen Kristallisation durch schnelles Abkühlen benützt, und zwar aus dem Grunde, um die Gewinnung eines Isokonzentrationschnittes des obigen Systems in bezug auf die Salzsäure zu erzielen. Um eine möglichst konstante Menge HCl im Verhältnis zu dem nach der Kristallisation in der Lösung enthaltenem Wasser zu gewinnen, mußten bei der Vorbereitung eines jeden Versuches entsprechende, im voraus berechnete Mengen $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und wasserfreies CoCl_2 benutzt werden.

¹⁴ Л. Л. Макаров, В. Н. Малышев, В. И. Изотов, Изв. Сиб. отд. АН СССР, сер. хим. наук № 11, вып. 3, 4 (1965); В. Н. Малышев, М. М. Шульц, Л. Л. Макаров. ЖФХ 39, 6, 1504 (1965); Макаров Л. Л., В. Н. Малышев, л. с. 39, 11 (1965).

*Untersuchung des Dreistoffsystems Ammoniumchlorid—Kobalt(II)chlorid
—Wasser bei 25,0° C*

Um die Versuchsbedingungen zu präzisieren, wurde im voraus die Zeit bestimmt, in der die flüssige Phase eine konstante Zusammensetzung bei ununterbrochenem Rühren erreicht. Die Versuche zeigten, daß Proben der flüssigen Phase, die 5, 30, 60, 120, 180, 240, 300 und 360 Min. nach Beginn des Kristallisationsprozesses zur Analyse entnommen wurden, Schwankungen in ihrer Zusammensetzung bis etwa zur 30. Minute aufwiesen, während die danach entnommenen Proben praktisch dieselben Analysenwerte gaben.

Tabelle 1

Nr.	Zusammensetzung der flüssigen Phase in Gew.%		Zusammensetzung des festen nassen Rückstands in Gew.%		Methode
	CoCl ₂	NH ₄ Cl	CoCl ₂	NH ₄ Cl	
1	36,25	0,00	55,00	0,00	} Isotherme Kristallisation durch schnelles Abkühlen
2	35,10	2,20	54,98	0,01	
3	35,78	3,75	54,90	0,02	
4	35,50	5,00	54,85	0,03	
5	34,75	7,75	54,80	0,03	
6	34,75	7,75	54,61	8,50	
7	34,75	7,75	52,00	12,10	
8	34,51	7,50	49,32	16,10	
9	33,45	8,75	49,80	25,25	
10	33,12	9,15	46,25	29,81	
11	32,00	10,00	41,00	35,80	
12	31,50	10,50	37,45	43,25	
13	32,02	10,75	31,82	54,00	
14	30,50	11,10	23,80	68,40	
15	28,25	12,25	21,10	71,80	
16	25,90	13,00	17,01	76,00	
17	24,00	13,20	9,00	84,00	
18	20,51	15,25	7,50	82,75	
19	16,20	18,00	8,70	67,00	
20	12,90	20,00	3,70	93,00	
21	7,25	23,53	2,68	78,01	
22	6,50	24,01	2,56	80,02	
23	5,00	25,00	1,78	84,20	
24	2,25	26,82	1,01	82,00	
25	1,77	27,70	0,79	76,60	
26	1,29	28,00	0,36	86,00	
27	0,00	28,50	0,00	69,01	
28	35,9	9,55	33,6	35,4	} Isotherme Verdampfung
29	34,2	8,1	42,1	25,0	
30	29,4	12,59	21,9	52,0	

Die erhaltenen Daten über die Untersuchung des isothermen Diagramms der Löslichkeit im Dreistoffsystem $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{CoCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ bei $25,0^\circ\text{C}$ sind in Tab. 1 und Abb. 1 wiedergegeben. Die mit Vollkreisen bezeichneten Punkte in der Abbildung ergaben sich aus Versuchen, die nach der Methode der isothermen Verdampfung der Lösung durchgeführt wurden, die übrigen aus Versuchen nach der Methode der isothermen Kristallisation durch schnelles Abkühlen.

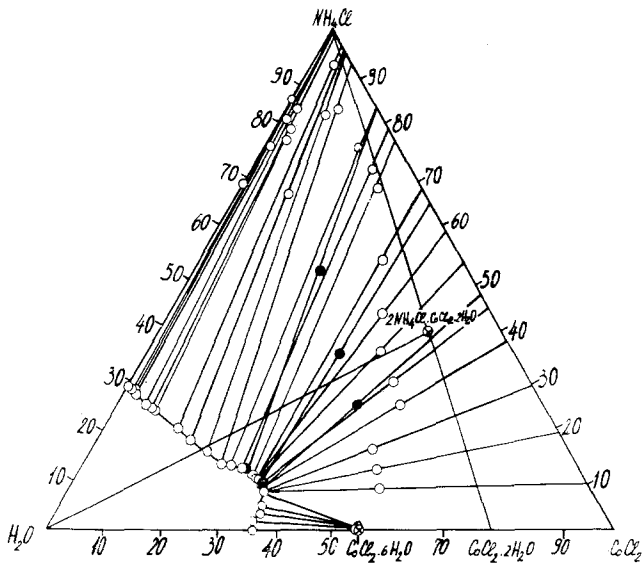


Abb. 1. Löslichkeitsdiagramm des Dreistoffsystems $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{CoCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ bei $25,0^\circ\text{C}$

Die nach beiden Methoden gewonnenen Angaben bestätigen die Resultate von *Kurnakov* und Mitarb.¹¹, nämlich, daß bei $25,0^\circ\text{C}$ ein Bereich der Gewinnung von anomalen Mischkristallen auf der Basis von Ammoniumchlorid, ein begrenzter Bereich des Vorhandenseins von anomalen Mischkristallen auf der Basis des Doppelsalzes $2\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und ein Bereich von $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ existieren. Es muß bemerkt werden, daß — wie aus dem Diagramm ersichtlich ist — alle aus obigen System gewonnenen Kristallphasen Wasser enthalten, und zwar in einem stöchiometrischen Verhältnis von mindestens 2 : 1 zu dem in der Kristallphase enthaltenen Kobalt.

Untersuchung des Vierstoffsystems $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{CoCl}_2-\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}$ bei $25,0^\circ\text{C}$

Untersucht wurde ein Isokonzentrationschnitt in bezug auf Salzsäuregehalt des obigen Vierstoffsystems, nämlich bei etwa 14 g Chlorwasser-

stoff pro 100 g Wasser in der nach der Kristallisation verbleibenden Lösung. Die Schwierigkeiten, mit denen die Erreichung einer genau bestimmten Menge HCl in bezug auf das nach der Kristallisation in der

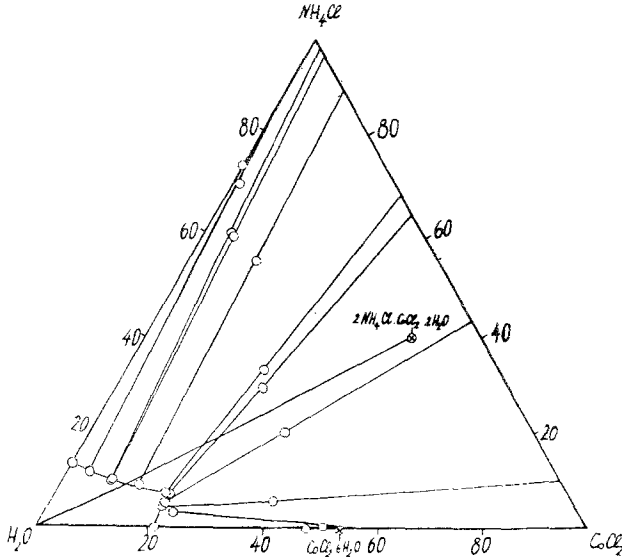


Abb. 2. Löslichkeitsdiagramm des Vierstoffsystems $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{CoCl}_2-\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}$ bei $25,0^\circ\text{C}$. Isokonzentrationschnitt in bezug auf HCl bei etwa 14 g Chlorwasserstoff pro 100 g Wasser

Tabelle 2

Nr.	Zusammensetzung der flüssigen Phase			Zusammensetzung des festen nassen Rückstands	
	Gew. % CoCl_2	Gew. % NH_4Cl	g HCl pro 100 g H_2O	Gew. % CoCl_2	Gew. % NH_4Cl
1	0,00	12,7	14,1	0,00	74,0
2	3,99	10,9	14,3	1,19	70,5
3	8,86	9,48	14,0	4,72	60,5
4	8,95	9,60	12,5	5,56	59,5
5	14,1	8,53	13,4	12,3	54,5
6	19,8	7,15	14,5	24,9	32,3
7	20,6	6,95	13,9	26,5	28,6
8	20,6	4,96	11,8	35,0	19,6
9	20,8	3,84	20,1	40,2	5,51
10	25,1	4,60	12,6	40,4	14,3
11	18,4	3,25	16,6	45,9	4,35
12	21,2	0,00	14,5	48,6	0,00

Lösung verbleibende Wasser verbunden war, sind der Grund für gewisse Schwankungen im HCl-Gehalt. Trotzdem sind wir der Meinung, daß die von uns gewonnenen Resultate befriedigend sind. Die Ergebnisse sind in Tab. 2 und Abb. 2 zusammengefaßt, wobei in der Abbildung der Übersicht wegen nur die Resultate aufgenommen wurden, bei welchen der Gehalt an Chlorwasserstoff dem von uns untersuchten Isokonzentrationschnitt am nächsten lag. Für dieses Vierstoffsystem haben wir keine Literaturangaben gefunden. Die gewonnenen Resultate zeigen, daß sich bei 25,0° C und in Gegenwart eines Überschusses an Salzsäure in der Lösung der Charakter des Diagramms nicht wesentlich ändert. Wegen der entsalzenden Wirkung der Salzsäure weisen die gewonnenen festen Phasen eine bedeutend niedrigere Löslichkeit im Verhältnis zu denen ohne einen Überschuß an HCl auf. Die Art der in dem System auftretenden festen Phasen bleibt aber die gleiche: anomale Mischkristalle auf der Basis von Ammoniumchlorid, solche auf der Basis des Doppelsalzes $2 \text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{CoCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ und ein Bereich von $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.

Untersuchung der mit der Zeit an der festen Phasen auftretenden Veränderungen

Unsere obigen Versuche, die das Ziel hatten, die Kinetik des Kristallisationsprozesses zu untersuchen und die Zeit bis zur Herstellung des Gleichgewichtes fest—flüssig festzustellen, schließen nicht die Möglichkeit aus, daß sich die gewonnene Kristallphase trotz allem nicht im Gleichgewicht befindet. Es besteht die Möglichkeit, daß in der Kristallphase langsame Veränderungen eintreten, was zu erwarten wäre, wenn man annimmt, daß die gewonnenen Mischkristalle Systeme darstellen, die sich nicht im Gleichgewicht befinden. Kennzeichnend sind in dieser Hinsicht die oben genannten Versuche von *Ritzel*⁷. Wir stellten daher Versuche an mit dem Ziel festzustellen, welchen Einfluß die Rührdauer auf die Zusammensetzung und Löslichkeit der Kristallphase vom Moment ihrer Ausbildung an bis zu 10 Tagen danach ausübt. Solche Untersuchungen wurden an festen Phasen durchgeführt, die sowohl nach der Methode der isothermen Kristallisation bei schnellem Abkühlen, als auch nach der Methode der isothermen Verdampfung und ebenso ohne und mit einem Überschuß an HCl gewonnen worden waren. Die Ergebnisse für den Fall anomaler Mischkristalle, die nach der Methode der isothermen Verdampfung ohne Überschuß an HCl gewonnen waren, sind in Tab. 3 und Abb. 3 dargestellt. Die gewonnenen Kristalle stammen aus einer Lösung solcher Zusammensetzung, aus der sich Mischkristalle auf der Basis von NH_4Cl abscheiden und die möglichst nahe dem Kristallisationsbereich des Doppelsalzes liegt, so daß die Kristalle einen möglichst hohen Gehalt an CoCl_2 aufweisen. In Abb. 3 sind mit römischen Ziffern die

laufenden Nummern der Versuche nach Tab. 3 eingetragen. Die beobachtete ununterbrochene Verschiebung der Konoden in Richtung des reinen Ammoniumchlorids beweist, daß sich auch nach 228 Stdn. kein Gleichgewicht eingestellt hat. Auf den ersten Blick könnte das als Aus-

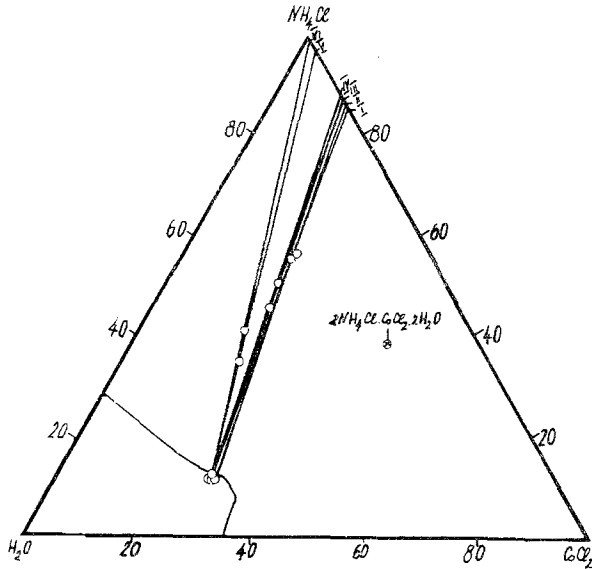


Abb. 3

Tabelle 3

Nr.	Rühdauer in Stdn.	Zusammensetzung der flüssigen Phase in Gew. %		Zusammensetzung des festen nassen Rück- stands in Gew. %	
		CoCl_2	NH_4Cl	CoCl_2	NH_4Cl
I	6	27,9	11,9	19,6	54,8
II	12	29,4	10,3	20,1	55,9
III	36	28,6	10,2	20,1	50,0
IV	84	29,6	10,3	21,0	45,1
V	156	28,6	10,1	21,0	34,2
VI	228	28,1	10,2	19,0	40,6

scheidung von CoCl_2 aus den Ammoniumchloridkristallen gewertet werden. Die Angaben aus Tab. 3 zeigen aber, daß der Gehalt an CoCl_2 mit der Zeit nicht abnimmt. Der Wassergehalt in dem festen nassen Rückstand steigt aber an, und alle Versuche, das Wasser mechanisch abzusaugen, blieben erfolglos — eine Erscheinung, die schon *Ritzel*⁷ beobachtete. Kennzeichnend ist in dieser Hinsicht der Versuch Nummer VI,

bei dem trotz längeren Absaugens der Probe nicht einmal der Wassergehalt erreicht werden konnte, den die Probe beim Versuch Nummer IV aufwies. Diese Versuche zeigen, daß in anomalen Mischkristallen, die auf der Basis von NH_4Cl gebildet wurden, allmähliche Veränderungen

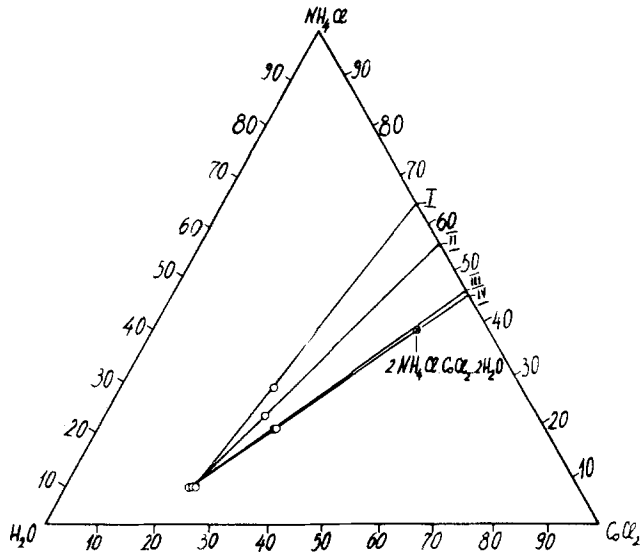


Abb. 4

Tabelle 4

Nr.	Rührdauer in Stdn.	Zusammensetzung der flüssigen Phase			Zusammensetzung des festen nassen Rückst.	
		Gew. % CoCl_2	Gew. % NH_4Cl	g HCl pro 100 g H_2O	Gew. % CoCl_2	Gew. % NH_4Cl
I	6	24,1	7,42	9,6	27,7	27,8
II	26	23,7	7,36	8,0	29,0	22,1
III	68	22,6	7,50	10,8	32,2	19,2
IV	92	23,3	7,40	—	32,6	19,2

eintreten, die vor allem mit einer zusätzlichen Hydratisierung der Kristalle verbunden sind. Die auf diese Weise eintretenden Veränderungen sind geringfügig im Vergleich zu der Gesamtmenge der flüssigen Phase, so daß der Einfluß, den sie auf deren Zusammensetzung ausüben, innerhalb der Analysenfehlergrenzen bleibt. Unsere Ergebnisse für den Fall anomaler Mischkristalle auf der Basis des Doppelsalzes, nach der Methode der isothermen Kristallisation bei schneller Abkühlung in Gegenwart eines Salzsäureüberschusses gewonnen, sind in Tab. 4 und Abb. 4 dar-

gestellt. In Abb. 4 sind mit römischen Ziffern die laufenden Nummern der Versuche nach Tab. 4 eingetragen. Aus der Abbildung ist ersichtlich, daß mit der Rührdauer ebenso wie im vorigen Falle Veränderungen in der Zusammensetzung der festen Phase eintreten, dieses Mal aber in umgekehrter Richtung — auf den Punkt zu, der die Zusammensetzung des Doppelsalzes wiedergibt. Aus Tab. 4 ist ersichtlich, daß mit der Zeit ein Anwachsen des Prozentgehaltes an CoCl_2 in der festen Phase sowie ein Absinken des Prozentgehaltes an NH_4Cl eintritt. Eine wesentliche Veränderung im Wassergehalt der festen Phase wird nicht festgestellt.

Auswertung der Resultate

Die Löslichkeit im System: anomale Mischkristalle—gesättigte Lösung wird entsprechend obigen Betrachtungen in verhältnismäßig kurzer Zeit erreicht. Die entstandenen festen Phasen sind aber Systeme, die sich nicht im Gleichgewicht befinden und langsamen Veränderungen unterliegen. NH_4Cl und CoCl_2 besitzen ausgeprägte Neigung zur Bildung eines Doppelsalzes, welches unter obigen Bedingungen inkongruent aus dem System entsteht. Daraus geht hervor, daß Ammoniumchlorid und Doppelsalz aus der Lösung wahrscheinlich gemeinsam abgeschieden werden. Die Ammoniumchloridkristalle, die einmal Doppelsalz eingeschlossen haben, unterliegen mit der Zeit langsamen Veränderungen. Das Doppelsalz, das im Kristallisationsbereich des NH_4Cl metastabil ist, zerfällt langsam in seine Bestandteile. Die dabei freiwerdenden Kobaltionen verbleiben als innen adsorbierte Ionen und werden zusätzlich hydratisiert. Infolgedessen nimmt die Kristallmasse Wasser aus der Lösung auf, z. T. in Form von Kristallwasser, das offensichtlich nicht durch einfaches Absaugen entfernt werden kann. Der von *Makarov* und Mitarb.¹⁴ festgestellte konstante Wasserdampfdruck über den anomalen Mischkristallen, der höher ist als der Wasserdampfdruck über dem Doppelsalz $2 \text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{CoCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, wird wahrscheinlich von dem sich an den Innenflächen des Ammoniumchlorids bildenden $\text{CoCl}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ ($x > 2$) bestimmt und zeigt unter gegebenen Bedingungen konstante Werte. Die aus dem Kristallisationsbereich des Doppelsalzes gewonnenen Kristalle, die NH_4Cl enthalten, unterliegen mit der Zeit ebenfalls langsamen Veränderungen, weil in diesem Falle das NH_4Cl als metastabile Phase erscheint, wobei in den Kristallen Veränderungen in Richtung der Doppelsalzbildung eintreten. Die anomalen Mischkristalle in dem von uns untersuchten System $\text{NH}_4\text{Cl}—\text{CoCl}_2—\text{H}_2\text{O}$ dürfen also nicht als Systeme aus zwei Salzen angesehen werden, sondern als Dreistoffsysteme, die stets alle drei Komponenten des Systems enthalten. Das von uns vorgeschlagene Schema über die Natur der anomalen Mischkristalle fußt vor allem auf Ergebnissen, die nach Methoden der klassischen physikochemischen Analyse gewonnen wurden.