

Verteilung und Einschlußmechanismus der Verunreinigung bei der kriechenden Kristallisation im System NH_4Cl — FeCl_3

Von

K. Kojtschev und G. Danailov

Aus der Abteilung für Anorganische Chemie des Chemisch-technologischen Instituts in Sofia-Darwenitzza (Bulgarien)

(Eingegangen am 23. September 1969)

Die Verteilung und der Einschlußmechanismus der Verunreinigung bei der kriechenden Kristallisation im Fall der Bildung der sogenannten anormalen Mischkristalle NH_4Cl — FeCl_3 wird behandelt.

Distribution of Impurities and Mechanism of Inclusion in the Creeping Crystallization of the System NH_4Cl — FeCl_3

The distribution of impurities, and the mechanism of inclusions in the case of creeping crystallization of the so called abnormal mixed crystal of NH_4Cl — FeCl_3 are investigated.

In drei früheren Arbeiten wurde der Verteilungsmechanismus der Verunreinigung bei der kriechenden Kristallisation in den Fällen untersucht, bei denen die Verunreinigung keine chemische Verbindung mit dem Grundsatz und keine Mischkristalle^{1, 2} oder Mischkristalle mit einem Verteilungskoeffizienten über 1³ bildet. Vorliegende Untersuchung behandelt die Verteilung der Verunreinigung bei den sogenannten anormalen Mischkristallen — NH_4Cl — FeCl_3 (Grundsatz NH_4Cl , Verunreinigung FeCl_3) — sowie den Einschlußmechanismus der Eisenionen in den Bodenkristallen und in denen der Kriechschicht.

Die gleiche Arbeitsweise wurde angewandt wie bei¹, mit dem Unterschied, daß Eisen kolorimetrisch als $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ bestimmt wurde. Drei Reihen Untersuchungen wurden durchgeführt, die sich dadurch unterschieden, daß bei zweien davon der gesättigten, Eisenchlorid-haltigen Ammoniumchloridlösung einige Tropfen konzentrierte Salpetersäure oder Salzsäure hinzugefügt wurden, um den Hydrolysegrad herabzu-

¹ K. Kojtschev, G. Danailov und G. Kassabov, Mh. Chem. **98**, 2315 (1967).

² K. Kojtschev, G. Danailov und G. Kassabov, Mh. Chem. **98**, 2321 (1967).

³ Chr. Rajtschev, G. Danailov und K. Kojtschev, Mh. Chem. **101**, 83 (1970).

setzen. Es erwies sich, daß der Gehalt der Mikrokomponente in den Bodenkristallen und in denen der Kriechschicht, unter sonst gleichen Bedingungen, nicht von der Art der Säure abhängt, sondern von der Konzentration der Wasserstoffionen in der Lösung. Die Ergebnisse einer unter erhöhter Konzentration der Wasserstoffionen durchgeführten Untersuchung sind in Tab. 1 dargestellt.

Tabelle 1

| Zeit, Tage | mg Fe^{3+} pro g | | | IV | mg Fe^{3+} pro ml Mutterlauge |
|---------------|---------------------------|-------|-------|--------|--|
| | I | II | III | | |
| 2 | 0,019 | 0,789 | 3,173 | 2,304 | 1,060 |
| 4 | 0,017 | 0,466 | 4,607 | 13,437 | 1,225 |
| 5 | — | 0,042 | 9,274 | 27,765 | — |

Die Ausgangskonzentration der Eisenionen in der gesätt. Lösung des Grundsatzes betrug 0,895 mg/ml; die Zeitberechnung begann mit der Bereitung der Lösung. Die Proben I entsprechen den mit gesätt. NH_4Cl -Lösung abgespülten Bodenkristallen; die Proben II einem Teil der periodisch von der ersten Glasplatte abgelösten, ebenfalls abgespülten Kristalle; die Proben III dem übrigen Teil derselben Kristalle, die nicht abgespült wurden und die Proben IV den Kristallen der drei Zonen der zweiten Platte¹.

Aus der Tabelle ist zu ersehen:

1. Die Kristalle der Kriechschicht (Proben II) sind um über eine Größenordnung mehr verunreinigt als die Bodenkristalle.
2. Der Verunreinigungsgrad der Proben III liegt um eine Größenordnung höher als der der Proben II, in einem Fall um zwei Größenordnungen.
3. Gegenüberstellung der Werte IV und III zeigt, daß der Verunreinigungsgrad der ersten Probe IV ca. 1,5mal geringer ist als bei III, und die Verunreinigungsgrade der zweiten und dritten Zone ungefähr 3mal höher als diejenigen bei III sind.
4. Der im Laufe der Zeit vor sich gehenden Konzentrierung der Mutterlauge im Verhältnis zur Verunreinigung entspricht die Herabsetzung des Verunreinigungsgrades der Bodenkristalle und desjenigen der Kriechschicht (Proben II).

Analog sind die Ergebnisse in den Fällen, in denen der Ausgangslösung keine Salpeter- oder Salzsäure beigemischt wurde, mit dem Unterschied, daß unter sonst gleichbleibenden Bedingungen sich die Verunreinigungsgrade der Proben I und II als höher erwiesen, und zwar um so höher, je höher die Konzentrationsdifferenzen der Wasserstoffionen der angesäuerten und der nicht angesäuerten Lösung waren.

Die sehr beträchtlichen Differenzen zwischen den Verunreinigungsgraden der Proben III und II sind auf mechanischen Einschluß der Mikrokomponente bei der Verdunstung der Mutterlauge in der Kriechschicht zurückzuführen, wobei der Verdunstungsgrad von der Entfernung der entsprechenden Stelle der Kristallrinde von der Grenze zwischen den drei Phasen — Kristallmasse, gesättigte Lösung, Luft — abhängig ist¹. Das mechanische Mitreißen ist der ausschlaggebende Faktor für den Einschluß der Verunreinigung in der Kriechschicht auch bei den früher behandelten Fällen der kriechenden Kristallisation¹⁻³.

Die angeführten Unterschiede im Verunreinigungsgrad der Proben II und III sind durch den Umstand zu erklären, daß die Mutterlauge bei ihrer Bewegung in der Kriechschicht die in den entsprechenden Stellen eingeschlossene Mikrokomponente löst und immer weiter aufwärts und nach außen in die Kristallkruste schiebt¹.

Das größte Interesse bietet der Verteilungsmechanismus der Verunreinigung in den Bodenkristallen und in den Kristallen der Kriechschicht, wobei im letzten Fall der Anteil des mechanischen Mitreißen (Proben II) auszuschließen ist. Der Umstand, daß im Laufe der Zeit der Verunreinigungsgrad beider Kristallarten abnimmt, zeigt, daß der Einschluß der Eisenionen ins Kristallgitter des NH_4Cl durch dieselben Vorgänge vermittelt wird. Der Unterschied zwischen den Werten I und II wird unseres Erachtens von der Differenz der Fläche der Boden- und der Kriechkristalle bestimmt, um so mehr als sie in den Fällen, in denen die Verunreinigung keine chemische Verbindung mit dem Grundsatz und keine Mischkristalle bildet, von derselben Größenordnung ist¹. Während bei³ der β -Wert in jeder einzelnen Etappe ungefähr gleich bleibt, nimmt im angeführten Fall β mit der Verstärkung der Verunreinigungskonzentration in der Mutterlauge ab und verläuft gegen Null. Diese Tendenz tritt besonders klar zutage bei den Versuchen mit erhöhter Konzentration der Wasserstoffionen, wo unter sonst gleichen Bedingungen β sich in der Regel durch geringere Werte kennzeichnet, und zwar um so geringere, je höher die Ausgangskonzentration der Wasserstoffionen in der Lösung ist.

Indem wir von den Kriterien der Unterscheidung der Innenadsorptionssysteme von den echten und anormalen Mischkristallen ausgehen⁴, und auf Grund unserer Ergebnisse, sind wir der Meinung, daß es möglich ist, daß der Einschluß der Mikrokomponente beim System NH_4Cl — FeCl_3 auf dem Weg der Innenadsorption vor sich geht⁵.

⁴ И. Е. Старик, Основы радиохимии, С. 254, 256 (Москва-Ленинград, 1959).

⁵ D. Balarew, Kolloid-Beih. **30**, 289 (1930); **33**, 302 (1931).

Der geringe Einschluß der Eisenionen im Kristallgitter des NH_4Cl bei den Versuchen mit erhöhter Konzentration der Wasserstoffionen ist vermutlich von der möglicherweise stärkeren Adsorptionsfähigkeit der Wasserstoffionen bedingt. Die Herabsetzung der Verunreinigungsgrade der Proben I und II im Laufe der Zeit ist wahrscheinlich derselben Ursache zuzuschreiben, da bei der Verdunstung der Lösung, unabhängig von der Veränderung des Hydrolysengrades des FeCl_3 , die Konzentration der Wasserstoffionen stärker wird.

Zur Klarlegung der durch diese Arbeit angeschnittenen Fragen ist eine besondere Untersuchung eingeleitet, deren Ergebnisse wir später veröffentlichen werden.