

Verteilungsmechanismus der Verunreinigungen bei der kriechenden Kristallisation, wenn Mischkristalle mit einem Verteilungskoeffizienten größer als 1 gebildet werden

Von

Chr. Rajtschev, G. Danailov und K. Kojtschev

Aus dem Physikalischen Institut der Bulgarischen Akademie der Wissenschaften und der Abteilung für Anorganische Chemie des Chemisch-technologischen Instituts, Sofia-Darwenitzæ (Bulgarien)

(Eingegangen am 22. Juli 1969)

Es werden die Prozesse betrachtet, nach denen die Verunreinigungen in den Bodenkristallen, wie auch in denen der Kriechschicht eingeschlossen werden, wenn die Verunreinigung mit dem Grundsatz Mischkristalle mit einem Verteilungskoeffizienten größer als 1 bildet.

Distribution Mechanism of Impurities if Mixed Crystals are formed with a Distribution Coefficient higher than One

This paper treats the processes, according to which impurities are enclosed in the bottom crystals, as well as in the crystals of the creeping layer, when impurity and base salt form mixed crystals with a distribution coefficient higher than 1.

In zwei früheren Untersuchungen^{1, 2} haben wir den Verteilungsmechanismus der Verunreinigungen bei der kriechenden Kristallisation studiert, wenn die Verunreinigung weder eine chemische Verbindung noch Mischkristalle mit dem Grundsatz bildet. Zweck der vorliegenden Arbeit war es, den Verteilungsmechanismus der Verunreinigungen zu untersuchen, wenn die Verunreinigung mit dem Grundsatz Mischkristalle mit einem Verteilungskoeffizienten größer als 1 bildet.

Die Versuchseinrichtung war wie bei der früheren Untersuchung¹. Wir arbeiteten mit Bleinitrat als Grundsatz und ¹⁴¹Ba (in Form von Nitrat) als Verunreinigung. Nach Literaturangaben³ erweist sich das Paar Bleinitrat/Ba²⁺ als sehr vorteilhaft für unsere Zwecke, da bei ihm der Verteilungskoeffizient *D* von der Größenordnung 2,5 ist.

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 I. E. Starik, Основы радиохимии, S. 241 (1959).

Wenn bei der kriechenden Kristallisation Mischkristalle mit einem Verteilungskoeffizienten größer als 1 gebildet werden, verteilt sich, wie *Kolarow* und Mitarbeiter⁴ gefunden haben, die Verunreinigung so, daß die Menge der Verunreinigung in der Kriechschicht kleiner ist als in der am Boden verbleibenden Kristallmasse. In der erwähnten Arbeit ist die Frage, warum eine solche Verteilung erfolgt, nur qualitativ betrachtet worden, ohne dabei den Verunreinigungsgrad dieser zwei Kristallarten sowie die Verunreinigung der Mutterlauge nach Zeit zusammenzustellen.

Die von uns durchgeführten Untersuchungen haben die Tatsache⁴ bestätigt, daß die Bodenkristalle mehr verunreinigt sind als die der Kriechschicht. Weiterhin stellten wir fest, daß mit der Zeit der Verunreinigungsgrad — sowohl in beiden Kristallarten, als auch in der Mutterlauge — vermindert wird, was aus Tab. 1 zu ersehen ist.

Tabelle 1

Zeit- dauer (Tage)	Impulse pro Min./g		
	I	II	Mutterlauge
1	427	—	386
2	382	390	335
3	359	—	330
4	317	326	295

Die Zeit wurde zu Beginn der Kristallisation abgelesen. Proben I wurden den Bodenkristallen entnommen; Proben II den Kristallen der Kriechschicht.

Bei der Kristallisation, welche auf Verdunstung der gesättigten Lösung zurückzuführen ist, wird die Änderung des Lösungsvolumens in Abwesenheit von Übersättigung durch folgenden Ausdruck gegeben:

$$v_t = v_0 \frac{b - y}{b}, \quad (1)$$

wobei v_t das Lösungsvolumen nach der Zeit t , v_0 das Ausgangsvolumen, b die Anfangsmenge des Grundsatzes in der Lösung, und y die Menge der Kristallmasse im Zeitpunkt t bezeichnen.

⁴ N. Kolarow, Z. Bontschewa, N. Tichschewa und Z. Kirtschewa, Mh. Chem. 97, 1101 (1966).

Die Verteilung der Mikrokomponente im Falle von Kristallisation, welche durch langsame Verdunstung der Lösung erfolgt, folgt der von *Doerner-Hoskins* und *Hahn*⁵ ermittelten Beziehung:

$$\ln \frac{a}{a-x} = \beta \ln \frac{b}{b-y}, \quad (2)$$

worin x die Menge der Mikrokomponente in der Kristallmasse, a die Anfangsmenge der Mikrokomponente in der Lösung, b die Anfangsmenge des Grundsalzes in der Lösung bezeichnen, während y praktisch dieselbe Bedeutung hat wie in Gl. (1).

Gl. (2) erhält man nach Integration der Differentialform des thermodynamischen Ausdrucks:

$$\frac{x}{y} = k \frac{a-x}{b-y}$$

Wenn wir annehmen, daß x und y viel kleiner sind als a und b , dann können wir näherungsweise schreiben:

$$y = \frac{bx}{ka}$$

Nach Einsetzen in Gl. (1) erhält man:

$$\frac{v_t}{v_0} = \frac{ka-x}{ka}$$

und entsprechend:

$$\frac{C_0}{C_t} = \frac{a-\frac{x}{k}}{a-x}. \quad (3)$$

Hierin sind C_0 und C_t entsprechend den Konzentrationen der Mikrokomponente in der Lösung.

Wenn $k > 1$, dann ist auch $\beta > 1$. Aus Gl. (3) ersieht man, daß bei $k = 1$, $c_0 = c_t$; wenn $k > 1$, dann ist $c_0 > c_t$ und schließlich ist, wenn $k < 1$, $c_0 < c_t$. Dementsprechend muß in dem von uns betrachteten Falle die Lösung bezüglich der Mikrokomponente während des Kristallisationsprozesses ärmer werden. Dies würde, unter der Bedingung, daß β konstant bleibt, zur Verminderung des Gehaltes an Mikrokomponente in den verschiedenen Fraktionen der Bodenkristalle führen, was mit den experimentellen Ergebnissen in Übereinstimmung ist. Unter unseren Kristallisationsbedingungen schwankt der β -Wert um 2. Es ist bekannt,

⁵ O. Hahn, Applied Radiochem. 1936, 71.

⁶ I. E. Starik, l. c.³, S. 222.

daß β , wenn man den Grenzfall ausschließt, kleinere Werte als D — der Kristallisationskoeffizient in dem *Hlopinschen* Gesetz — aufweist und daß der Wert der ersteren von der Geschwindigkeit des Kristallisationsprozesses abhängt⁵. Es ist schwierig, bei der kriechenden Kristallisation Bedingungen konstanter Kristallisationsgeschwindigkeit zu schaffen, da immer in der Mutterlauge Kristallkeime bleiben, deren Anzahl unkontrollierbar ist; Beseitigung der Kristallkeime (z. B. durch Erhöhung der Lösungstemperatur) kann aber zur Übersättigung führen, welche die Kontinuität des Prozesses stören und Schwierigkeiten beim Deuten der erhaltenen Ergebnisse machen würde.

Von größtem Interesse ist die Frage, warum die Kristalle der Kriechschicht ärmer bezüglich der Mikrokomponente sind als die Bodenkristalle. In früheren Arbeiten^{1, 2} wurde gezeigt, daß die Kriechschichtbildung durch Verdunstung der Mutterlauge bis zur Trockne — oder in geringerem Maße: je nachdem, ob die gegebene Stelle der Kristallkruste näher oder entfernt von der Dreiphasengrenze (gesättigte Lösung, Kristallmasse, Luft) ist — zustande kommt. In diesem Fall ist die Gesamtaktivität der aufgekrochenen Schicht durch folgende Gleichung gegeben:

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

worin A_0 die Ausgangsaktivität der Lösung in Imp/ml bezeichnet; m ist die Menge der in der Zeit t aufgekrochenen Schicht, T der Titer der an Grundsatz gesättigten Lösung und k ein Konzentrationskoeffizient der Mutterlauge bezüglich der Verunreinigung. Da im betrachteten Falle die Lösungsaktivität (in Imp/Min. pro Gramm) mit der Zeit sich vermindert, wird auch die Menge der Mikrokomponente in der Kriechschicht vermindert werden. Für denjenigen Teil der Kriechschicht, welcher durch Verdunstung der Mutterlauge bis zur Trockne gebildet wird, verliert die *Dörner-Hoskins*-Gleichung ihren Sinn. In diesem Fall, wenn aus 1 ml Mutterlauge, welche T g Grundsatz und $\frac{A}{v_t}$ g Mikrokomponente enthält (hierin ist v_t das Lösungsvolumen am Anfang des Verdunstungsprozesses), T g aufgekrochenen Kristalle erhalten werden, so werden diese $\frac{A}{v_t}$ g der Mikrokomponente enthalten, während die Menge der Mikrokomponente, die in T g auf dem Boden auskristallisierten Kristallen enthalten ist, immer größer als $\frac{A}{v_t}$ sein wird. Beim Verdunsten der Mutterlauge in kleinerem Maße erfolgt die Einschließung der Verunreinigung nach der *Dörner-Hoskins*-Gleichung, aber wegen der höheren Kristalli-

sationsgeschwindigkeit wird der β -Wert kleiner sein als bei den für dieselbe Zeit auf dem Boden gebildeten Kristallen. Mit anderen Worten, die Kristalle der Kriechschicht werden in allen Fällen in geringerem Ausmaße verunreinigt als zur selben Zeit die Kristalle am Boden.

Zusammenfassend kann man sagen, daß in denjenigen Fällen, wo die Verunreinigung mit dem Grundsatz Mischkristalle bildet, mit einem Verteilungskoeffizienten größer als 1, man bei der kriechenden Kristallisation folgendes beobachtet:

A. Die auf dem Boden gebildeten Kristalle werden die Verunreinigung nach der theoretischen Auffassung von *Dörner-Hoskins* und *Hahn* einschließen. Der Wert des Koeffizienten β wird von der Geschwindigkeit des Kristallisationsprozesses abhängen.

B. Die Kristalle, welche die Kriechschicht bilden, werden die Verunreinigung infolge der Verdunstung der Mutterlauge (in verschiedenem Maße, einschließlich bis zur Trockne) einschließen und wegen der schon erwähnten Ursachen werden sie immer ärmer an Verunreinigung sein als die für dieselbe Zeit auf dem Boden gebildete Kristallfraktion.

Die Fälle, wenn die Verunreinigung mit dem Grundsatz Mischkristalle mit einem Verteilungskoeffizienten kleiner als 1 bildet sowie anormale Mischkristalle, sind Gegenstand getrennter Untersuchungen.