

## 189. Untersuchungen über Mischkristallbildung in Lösungen.

### I. Die Gewinnung homogener Mischkristalle

von R. Flatt, J. Wilhelm und G. Burkhardt.

(30. IX. 44.)

Wenn in einer gesättigten Lösung, die mehrere Salzkomponenten enthält, durch Temperaturänderung oder durch Verminderung der Lösungsmittelmenge Krystallisation erfolgt, so werden in der Regel reine Salze ausgeschieden. In besondern Fällen können an ihrer Stelle Mischkristalle als Bodenkörper auftreten. Wird beispielsweise eine Lösung von  $\text{BaCl}_2$ , die geringe Mengen von  $\text{RaCl}_2$  enthält, bis zur beginnenden Krystallisation eingeengt, so wird in der sich ausscheidenden festen Phase neben viel  $\text{BaCl}_2$  stets etwas  $\text{RaCl}_2$  enthalten sein, da wegen der Ähnlichkeit der Barium- und Radium-Ionen an einzelnen, dem Barium zukommenden Gitterstellen des krystallisierten Bariumchlorids Radium-Ionen eingebaut werden.

Die Aufnahme des  $\text{RaCl}_2$  in den Bariumchloridkrystall ist keinen Zufälligkeiten unterworfen. Die Zusammensetzung des Bodenkörpers wird durch diejenige der Lösung genau festgelegt.

Untersucht man die Löslichkeitsverhältnisse von Systemen mehrerer Komponenten, die zu Mischkristallbildung befähigt sind, so hat man nicht nur das Löslichkeitsdiagramm aufzustellen, sondern man muss zur vollständigen Beschreibung des Systems für jede gesättigte Lösung die Zusammensetzung der mit ihr im Gleichgewicht stehenden Mischkristalle angeben.

Die Bildung von Mischkristallen in einfachen Salzsystemen, die entweder 2 Kationen und 1 Anion oder 1 Kation und 2 Anionen enthalten, ist an vielen Beispielen untersucht worden. Die auftretenden Bodenkörper sind binäre Mischkristalle; sie enthalten drei Ionenarten. Dagegen liegen nur sehr wenige Untersuchungen über die Zusammensetzung von Mischkristallen vor, die aus Lösungen mit mehr als drei Ionenarten ausgeschieden werden. In solchen Fällen ist es möglich, dass vier und mehr Ionenarten zu Mischkristallen zusammen treten; es können ternäre, quaternäre oder quinäre Mischkristalle entstehen.

Beispiele: Eine Lösung von  $\text{KCl}$ ,  $\text{RbCl}$  und  $\text{CsCl}$  gibt ternäre Mischkristalle vom Typ  $(\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs})\text{Cl}$ .

Aus einer Lösung, die die Ionen  $\text{K}'$ ,  $\text{Rb}'$ ,  $\text{Cl}'$ ,  $\text{Br}'$  und  $\text{J}'$  enthält, werden quaternäre Mischkristalle vom Typ  $(\text{K}, \text{Rb})(\text{Cl}, \text{Br}, \text{J})$  ausgeschieden.

Zur experimentellen Untersuchung von Lösungsgleichgewichten, in denen Mischkristallbildung erfolgt, müssen vorerst gesättigte Lösungen gewonnen werden. Dies geschieht nach den allgemein üblichen Verfahren der Löslichkeitsbestimmung. Für die Ermitt-

lung der Bodenkörperzusammensetzung ist sodann zu berücksichtigen, dass diese von der Temperatur und der Zusammensetzung der Lösung abhängt. Das von vielen Autoren benützte Verfahren, in eine gesättigte Lösung ein festes Salz einzutragen, dieses durch Temperaturerhöhung aufzulösen und durch Einsetzen in den Thermostaten zur Ausscheidung zu bringen, führt zu heterogenen Bodenkörpern, deren Zusammensetzung dem Gleichgewicht mit der verbleibenden Lösung nicht entspricht, denn die Krystallisation erfolgt in diesem Fall nicht bei einer bestimmten Temperatur, sondern in einem Temperaturintervall. Ferner ändert sich im Verlaufe der Krystallabscheidung die Zusammensetzung der Lösung ganz wesentlich. Um diese Fehlerquellen praktisch auszuschalten, müsste man aus sehr viel Lösung nur ganz wenig Salz zur Krystallisation bringen, damit das Temperaturintervall klein gehalten und die Lösung durch die Auflösung des zugegebenen festen Salzes nicht merklich verändert wird.

In einer Untersuchung über Mischkrystallbildung zwischen Kalium- und Ammoniumsalzen<sup>1)</sup>) benützten wir ein neuartiges Verfahren, das gestattet, grössere Mengen Mischkrystalle aus wenig Lösung zu gewinnen unter Ausschaltung der oben erwähnten Fehlerquellen.

Ein Salzgemisch geeigneter Zusammensetzung wird mit so viel Wasser versetzt, dass dieses zur vollständigen Lösung bei 25° nicht ganz ausreicht. Die Mischung wird erwärmt, bis alles gelöst ist; beim Abkühlen auf 25° im Thermostat wird durch Auskristallisieren die Sättigung erzielt.

Der auf diesem Weg hergestellten gesättigten Lösung ist ein Punkt im Löslichkeitsdiagramm für 25° zugeordnet. Dagegen entspricht die Zusammensetzung des so erhaltenen Bodenkörpers nicht dem Gleichgewichtszustand, da die Ausscheidung der innern Teile der Krystalle unter andern Bedingungen erfolgte als diejenige der äusseren Schicht.

Man giesst die gesättigte Lösung ohne Bodenkörper in das Gefäss b (Fig. 1), das sich in einem Thermostaten I auf 25° befindet. Daneben steht ein Thermostat II auf ca. 26°. Er enthält eine Zirkulationspumpe, die im Rohr d mit dem Bodenkörper beschickt und an das Gefäss b angeschlossen wird. Durch die Pumpe wird die gesättigte Lösung aus b angesaugt und, nach Erwärmung auf 26°, durch das mit Bodenkörper gefüllte Rohr d getrieben.

Da die auf 26° erwärmte Lösung nicht völlig gesättigt ist, wird eine Spur Salz in d aufgelöst. Beim Wiederabkühlen der Lösung auf 25° im Gefäss b tritt geringe Übersättigung ein, und es gelangt eine Spur Bodenkörper zur Ausscheidung, dessen Zusammensetzung genau dem Gleichgewicht mit der bei 25° gesättigten Lösung entspricht, da die Voraussetzungen hiefür erfüllt sind (konstante Temperatur und praktisch unveränderte Zusammensetzung der Lösung).

Die Konstruktion der Zirkulationspumpe ist aus Fig. 1 ersichtlich. c<sub>1</sub> und c<sub>2</sub> sind Quecksilberventile. Beim Abwärtsbewegen des Pumpenkolbens e wird Quecksilber zwischen den beiden Wänden in a hoch getrieben. Dabei wird vorerst das Ventil c<sub>1</sub> durch Quecksilber verschlossen, dann wird ein Teil der über dem Quecksilber stehenden Lösung durch das Ventil c<sub>2</sub> in den Schenkel d gedrückt. Durch Heben des Kolbens e sinkt das Quecksilberniveau in a, dadurch wird das Ventil c<sub>1</sub> geöffnet, während c<sub>2</sub> durch die Saugwirkung verschlossen wird. Sobald c<sub>1</sub> frei wird, strömt die Flüssigkeit aus b nach a, um

<sup>1)</sup> R. Flatt und J. Wilhelm, Bl. [5] 5, 355 (1938); G. Burkhardt, Untersuchungen über ternäre Mischkrystallbildung, Diss., Bern 1942.

beim Absinken des Kolbens von neuem durch d nach b zu strömen. Der Pumpenkolben e wird mittels eines Exzentrers durch einen langsam laufenden Elektromotor angetrieben (ca. 6 Kolbenhübe pro Minute). Um zu verhindern, dass in den aus den Thermostaten herausragenden Verbindungsrohren Krystallisation erfolgt, werden diese mit einem feinmaschigen Drahtnetz umwickelt und mit einem Asbestdach bedeckt. Die Luft unter diesem Dach wird mit einer kleinen Gasflamme oder einem elektrischen Heizdraht dauernd über  $25^{\circ}$  gehalten.

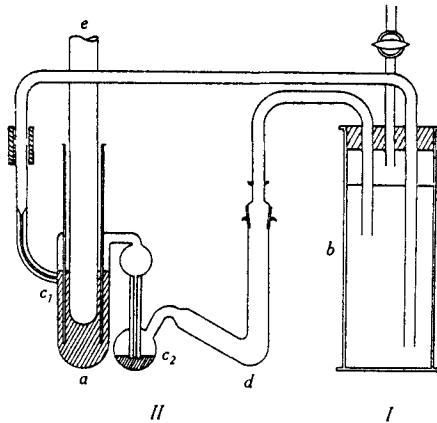


Fig. 1.

Man kann die Aufstellung eines zweiten Thermostaten umgehen, indem man in den  $25^{\circ}$ -Thermostaten ein doppelwandiges Glasgefäß einsetzt (z. B. zwei in einander gestellte Akkumulatorengläser). Es enthält die Zirkulationspumpe und Wasser, das durch einen in ein Glasrohr eingeführten Widerstandsdraht auf ca.  $26^{\circ}$  gehalten wird. Die Heizung erfolgt kontinuierlich ohne Steuerung durch einen Thermoregulator.

In der beschriebenen Apparatur werden ca. 150—200 cm<sup>3</sup> Lösung verwendet. Zur Umkrystallisation gelangen 2—5 g. Die Operation dauert in der Regel 1—3 Tage.

Nach vollzogener Überführung des Salzes von d nach b wird die Pumpe abgestellt; die Lösung in b bleibt zur Aufhebung von Übersättigung mindestens 24 Stunden im Thermostaten auf  $25^{\circ}$ . Nun wird eine Probe der überstehenden Lösung mit einer Wägepipette entnommen und analysiert. Sodann giesst man den Inhalt des Gefäßes b auf eine Glasfrittennutsche und saugt die Mutterlauge rasch ab.

In den meisten Fällen kann man die Krystalle nicht mutterlaugefrei erhalten. Auswaschen mit Wasser ist nicht zulässig, da dadurch die Zusammensetzung der an den Krystallen haftenden Lösung in unkontrollierbarer Weise verändert würde und unter Umständen grössere Mengen Bodenkörper durch Auflösung verloren gingen. Man wird daher beim Studium von Lösungsgleichgewichten die Krystalle samt der zurückgehaltenen Mutterlauge analysieren und die Zusammensetzung der mutterlaugefreien Mischkrystalle rechnerisch oder graphisch ermitteln.

#### Algebraische Ermittlung der Bodenkörperzusammensetzung.

Für den Fall, dass ein ternäres System, bestehend aus Wasser und den beiden Salzen A und B mit zusammen drei Ionenarten vor-

liegt, gestaltet sich die Berechnung der Bodenkörperzusammensetzung wie folgt.

Der reine Bodenkörper sei eine isomorphe Mischung der beiden Komponenten  $A \cdot nH_2O$  und  $B \cdot nH_2O$ . Er enthalte  $\alpha$  Gew.-% A und  $\beta$  Gew.-% B, wobei also die Werte  $\alpha$  und  $\beta$  zu ermitteln sind, während der formelmässige Krystallwassergehalt  $n$  bekannt sein muss. Die Molekulargewichte von A, B und  $H_2O$  seien mit [A], [B] und  $[H_2O]$  bezeichnet.

Die Analyse der gesättigten Lösung ergab:

$$a \% A + b \% B + (100 - a - b) \% H_2O$$

Für den mutterlaugehaltigen Bodenkörper wurde durch Analyse folgende Zusammensetzung gefunden:

$$a' \% A + b' \% B + (100 - a' - b') \% H_2O$$

Er setzt sich zusammen aus  $x$  % Bodenkörper und  $(100 - x)$  % Mutterlauge.

Dann bestehen folgende Beziehungen:

1) Bilanz der Komponente A in 100 g mutterlaugehaltigem Bodenkörper

$$x \cdot \frac{\alpha}{100} + (100 - x) \cdot \frac{a}{100} = a' \quad (I)$$

2) Bilanz der Komponente B in 100 g mutterlaugehaltigem Bodenkörper

$$x \cdot \frac{\beta}{100} + (100 - x) \cdot \frac{b}{100} = b' \quad (II)$$

Aus diesen beiden Gleichungen wird  $x$  eliminiert, und man erhält

$$\frac{\alpha - a}{a' - a} = \frac{\beta - b}{b' - b} \quad (III)$$

Für den reinen Bodenkörper, der eine isomorphe Mischung der Salze  $A \cdot nH_2O$  und  $B \cdot nH_2O$  ist, gilt ferner

$$\underbrace{\alpha \cdot \left( \frac{[A] + n \cdot [H_2O]}{[A]} \right)}_{= k_A} + \beta \cdot \left( \frac{[B] + n \cdot [H_2O]}{[B]} \right) = 100 \quad (IV)$$

wobei die Werte  $k_A$  und  $k_B$  die Umrechnungsfaktoren vom wasserfreien Salz auf krystallwasserhaltiges Salz bedeuten.

Aus den Gleichungen (III) und (IV) folgt schliesslich

$$\alpha = \frac{(100 - b \cdot k_B) \cdot a' - (100 - b' \cdot k_B) \cdot a}{k_A(a' - a) + k_B(b' - b)} \quad (V)$$

= %-Gehalt der wasserfreien Komponente A im reinen Mischkrystall

$$\beta = \frac{(100 - a \cdot k_A) \cdot b' - (100 - a' \cdot k_A) \cdot b}{k_A(a' - a) + k_B(b' - b)}$$

= %-Gehalt der wasserfreien Komponente B im reinen Mischkrystall.

Wenn die auskrystallisierenden Mischkrystalle kein Krystallwasser enthalten, so werden  $k_A$  und  $k_B$  gleich 1, und man erhält die einfache Beziehung

$$\alpha_0 = \frac{(100 - b) a' - (100 - b') a}{(a' - a) + (b' - b)} = \text{Gew.-\% A} \quad (VI)$$

$$\beta_0 = \frac{(100 - a) b' - (100 - a') b}{(a' - a) + (b' - b)} = \text{Gew.-\% B}$$

Graphische Ermittlung der Bodenkörperzusammensetzung.

In sehr einfacher Weise kann die Zusammensetzung der reinen Mischkrystalle graphisch bestimmt werden.

Man trägt in einem rechtwinkligen (oder schiefwinkeligen) Koordinatensystem den %-Gehalt an A auf der Abszisse, den %-Gehalt B auf der Ordinate ab. Die darstellenden Punkte von Lösung und mutterlaugehaltigem Bodenkörper sind L, bzw. M (vgl. Fig. 2). Ferner trägt man auf der Abszisse den darstellenden Punkt P des reinen krystallwasserhaltigen Salzes  $A \cdot nH_2O$  auf.

$$\left( \text{Abszissenwert} = 100 \cdot \left( \frac{[A]}{[A] + n \cdot [H_2O]} \right) = \frac{100}{k_A} \right).$$

In analoger Weise wird der darstellende Punkt Q der reinen Komponente  $B \cdot nH_2O$  auf der Ordinate aufgetragen

$$\left( \text{Ordinatenwert} = 100 \cdot \left( \frac{[B]}{[B] + n \cdot [H_2O]} \right) = \frac{100}{k_B} \right).$$

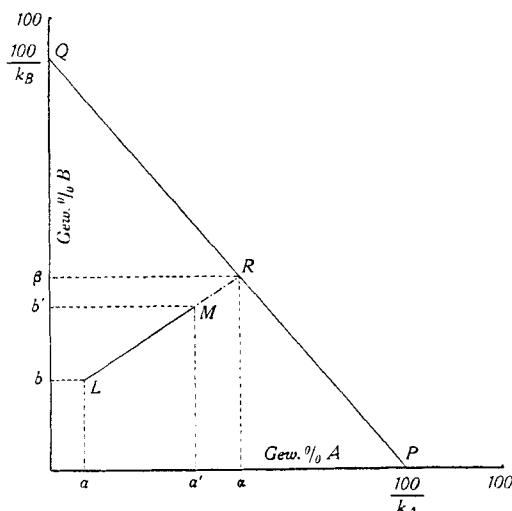


Fig. 2.

Da alle Mischungen der beiden Komponenten  $A \cdot nH_2O$  und  $B \cdot nH_2O$  den darstellenden Punkt auf der Geraden PQ haben und der darstellende Punkt des reinen Bodenkörpers auf der Verlängerung der Geraden LM liegen muss, hat man lediglich die Lage des Schnittpunktes R dieser beiden Geraden festzustellen, um sofort die Koordinaten  $\alpha$  und  $\beta$  des mutterlaugefreien, reinen Bodenkörpers ablesen zu können.

#### Zusammenfassung.

1. Es wird eine Methode zur Herstellung von homogenen Mischkrystallen beschrieben.
2. Ein algebraisches und ein graphisches Auswertungsverfahren zur Ermittlung der Bodenkörperzusammensetzung von Mischkrystallen, die nicht mutterlaugefrei zu erhalten sind, werden mitgeteilt.

Chemisches Institut der Universität Bern,  
Laboratorium für analytische und angewandte Chemie.