

## 205. Über Mischkristallbildung bei der Anreicherung von Rubidiumchlorid neben Kaliumchlorid in alkoholischer Salzsäure

von Dorothea Meier und W. D. Treadwell.

(16. VI. 51.)

In unserer vorhergehenden Mitteilung<sup>1)</sup> ist gezeigt worden, dass die Anreicherung von Rubidiumchlorid, welches sich in einem grossen Überschuss (1 : 5000) von Kaliumchlorid befindet, durch fraktionierte Fällung des Kaliumchlorids mit Alkohol und Salzsäure erfolgen kann. Infolge von Mischkristallbildung gehen aber in diesem Fall beträchtliche Mengen des Rubidiumchlorids (ca. 35%) mit in den Niederschlag des Kaliumchlorids, im Gegensatz zum Verhalten des Cäsiumchlorids, das sich bei einer analog durchgeführten Anreicherung durch die Alkohol-Salzsäure-Fällung des Kaliumchlorids praktisch vollständig vom letzteren trennen lässt.

Im folgenden soll über die Mischkristallbildung bei der Fällung von Kaliumchlorid neben Rubidiumchlorid aus Alkohol-Salzsäurelösungen berichtet werden. Zur Bestimmung der Gleichgewichte zwischen Lösung und Bodenkörper wurden Ansätze von Gemischen aus je 100 mg KCl + RbCl in 5 cm<sup>3</sup> Salzsäure gelöst. Nach Zusatz von 25 cm<sup>3</sup> Alkohol wurde die Suspension bei 20° C mit Chlorwasserstoffgas gesättigt. Zur Vervollständigung der Fällung wurde der Niederschlag 4 Stunden stehengelassen und hierauf durch Absaugen und Abpressen, ohne Waschmittel, von der viskosen Lösung getrennt, sein Gewicht genau bestimmt und die Analyse des Niederschlages ausgeführt. Aus der Differenz zum Gewicht des Ansatzes ergab sich der in Lösung verbliebene Anteil. Seine Zusammensetzung konnte aus dem Ansatz und der Analyse des Bodenkörpers berechnet werden. Die mit dem Niederschlag in Kontakt befindliche Lösung enthält noch die Hauptmenge des Rubidiumchlorids neben wesentlich kleineren Anteilen an Kaliumchlorid. Die Lösung hat die Eigenschaft, in bezug auf RbCl hartnäckig übersättigt zu bleiben. Dadurch wird die oben erwähnte weitgehende Anreicherung gegenüber KCl durch fraktionierte Fällung möglich.

Zur direkten Einzelbestimmung von Kalium und Rubidium in den Bodenkörpern wäre nur die spektrographische Methode zur Verfügung gewesen. Bei orientierenden Versuchen mit bekannten Lösungsgemischen konnten wir jedoch, trotz zahlreichen Versuchen, die gewünschte Genauigkeit noch nicht erreichen, so dass eine indirekte Methode für die Analyse der Bodenkörper gewählt werden musste.

<sup>1)</sup> D. Meier & W. D. Treadwell, Helv. **34**, 805 (1951).

Durch Wägung der Summe der Chloride von je 100 mg und Titration des Chlorgehaltes mit  $10^{-2}$ -n.  $\text{AgNO}_3$ , bei elektrometrischer Bestimmung des Endpunktes, erhält man:

$$\text{Gew. \% RbCl} = x = \frac{(134 - t) 100}{50,7}$$

wobei  $t$  den Verbrauch an  $10^{-2}$ -n.  $\text{AgNO}_3$  für 100 mg Salzgemisch bedeutet und die Titration auf 0,1 cm<sup>3</sup> genau ausgeführt werden kann.

In analoger Weise lässt sich die Gitterkonstante des Mischkristalls zur Bestimmung seiner Zusammensetzung verwenden. Diese ergibt sich nach *L. Vegard*<sup>1)</sup> linear aus den Gitterkonstanten 6,571 Å und 6,277 Å der beiden Komponenten RbCl und KCl, wie aus den folgenden Daten zu ersehen ist:

*R. J. Havighurst, E. Mack & F. C. Blake*<sup>2)</sup> fanden die Gitterkonstante des 50-molprozentigen RbCl, KCl-Mischkristalls zu 6,432 Å. *E. B. Thomas & L. J. Wood*<sup>3)</sup> geben 6,418 Å an. Das Mittel (6,425 Å) aus diesen beiden Werten entspricht praktisch genau dem Mittelwert (6,424 Å) aus den obigen Gitterkonstanten der Komponenten des Mischkristalls, entsprechend der Annahme von *L. Vegard*.

Nach der Theorie von *J. A. Wasastjerna*<sup>4)</sup> sollte die Gitterkonstante des Mischkristalls wegen Verbiegungserscheinungen, hervorgerufen durch die gemischten Ionen des Gitters, eine geringfügige Abweichung vom linearen Verlauf zwischen den beiden reinen Komponenten aufweisen.

Die Additivität der Molvolumina, entsprechend:

$$a_{\text{MK}}^3 = x \cdot a_{\text{RbCl}}^3 + (1 - x) a_{\text{KCl}}^3$$

würde für die Gitterkonstante  $a_{\text{MK}}$  des hälftigen Mischkristalls ( $x = 0,5$ ), wobei  $a_{\text{KCl}}$  und  $a_{\text{RbCl}}$  die Gitterkonstanten der reinen Komponenten darstellen, den Wert  $a_{\text{MK}} = 6,427$  Å ergeben. Die Abweichung vom arithmetischen Mittel  $a_{\text{MK}} = 6,424$  Å ist so gering, dass wir für die Berechnung der Zusammensetzung unserer Mischkristalle eine lineare Abhängigkeit der Gitterkonstanten von der Zusammensetzung, im Sinne von *Vegard*, beibehalten haben. Der Rubidiumgehalt des Mischkristalls in Molprozenten ergibt sich somit zu:

$$\text{Mol \% RbCl} = x = \frac{a_{\text{MK}} - 6,277}{0,294} \cdot (100)$$

wobei die Messung auf maximal  $\pm 3,0 \cdot 10^{-3}$  Å ausgeführt werden konnte. Nach *A. V. Tobolsky*<sup>5)</sup> soll die vollständige Mischkristallbildung zwischen RbCl und KCl oberhalb von 72° K beginnen. Da

<sup>1)</sup> *L. Vegard*, Z. Physik **5**, 17 (1921).

<sup>2)</sup> *R. J. Havighurst, E. Mack & F. C. Blake*, Am. Soc. **47**, 29 (1925).

<sup>3)</sup> *E. B. Thomas & L. J. Wood*, Am. Soc. **57**, 822 (1935).

<sup>4)</sup> *J. A. Wasastjerna*, Acta Soc. Sci. Fennicae **3**, Nr. 8, 17 (1944); Phys. Rev. **55**, 986 (1939).

<sup>5)</sup> *A. V. Tobolsky*, J. chem. Phys. **10**, 187 (1942).

nun die röntgenographische Untersuchung neben der Analyse des Bodenkörpers auch noch über seinen Mischkristallcharakter Auskunft gibt, wurde diese Analysenmethode trotz der etwas geringen Genauigkeit gewählt.

Zur Aufnahme von Röntgendiagrammen nach der *Debye-Scherrer*-Methode war es notwendig, die teilweise eher grobkörnigen Anreicherungsrückstände möglichst fein zu pulverisieren. Da nun aber nach *L. Vegard*'s<sup>1)</sup> Vermutung beim Verreiben von KCl + KBr im Mörser Mischkristallbildung eintritt und *Popoff, Bundel & Choller*<sup>2)</sup> durch 15–40stündiges Verreiben des gleichen Salzpaars Mischkristalle herstellen konnten, musste auch beim Pulverisieren unserer Anreicherungsrückstände grösste Vorsicht angewendet werden, um den ursprünglichen Zustand der Bodenkörper nach der Fällung in der Röntgenaufnahme erfassen zu können.

An Hand einiger Kontrollversuche gelang es nun, festzustellen, dass bei ganz sorgfältigem, leichtem Zerstossen von Testproben aus RbCl und KCl (Zusammensetzung nach Tabelle 1) im Achatmörser und nachträglichem gründlichem Durchschütteln des Pulvergemisches mit separat pulverisiertem NaCl-Standard noch keine wahrnehmbare Mischkristallbildung eintrat. Wie aber aus der folgenden Tabelle 1 zu ersehen ist, bildeten sich beim kräftigen Zusammenreiben analoger Proben von RbCl–KCl während 15 Minuten praktisch homogene Mischkristalle, wobei keine Linien von unverändertem RbCl oder KCl mehr festgestellt werden konnten.

Tabelle 1.

Zusammenstellung der Kontrollversuche.

Ansatz		Behandlung	a gefunden in Å	
Mol% RbCl	Mol% KCl		RbCl	KCl
38,1	61,9	Während 15 Min. intensiv verrieben	6,3976	
38,1	61,9	Komponenten separat verrieben und durch Schütteln gemischt	6,567	6,279
50	50	Sorgfältig verstossen und durch Schütteln gemischt	6,568	6,278

a = Gitterkonstante.

In Tabelle 2 sind die von uns gefundenen a-Werte mit Daten der Literatur verglichen. Die Differenzen liegen innerhalb der Versuchsfehler, womit auch die Reinheit der von uns verwendeten Salze bestätigt wurde.

<sup>1)</sup> *L. Vegard*, Z. Physik **5**, 393 (1921).

<sup>2)</sup> *M. M. Popoff, A. Bundel & W. Choller*, Z. physikal. Ch. **147**, 302 (1930).

**Tabelle 2.**  
Zusammenstellung der a-Werte.

Salz	Gitterstruktur	a-Lit. in Å	a gef. in Å	Fehlerbereich höchstens	Numerische Daten aus
NaCl	kub. fl. zr.	5,628	—	—	<sup>1)</sup>
RbCl	kub. fl. zr.	6,571	$\left\{ \begin{array}{l} 6,567 \\ 6,568 \end{array} \right.$	$\pm 0,004 \text{ Å}$	<sup>2)</sup>
KCl	kub. fl. zr.	6,277	$\left\{ \begin{array}{l} 6,278 \\ 6,279 \end{array} \right.$	$\pm 0,003 \text{ Å}$	<sup>1)</sup>

Zur röntgenographischen Untersuchung wurden die Anreicherungsrückstände, nachdem sie über  $P_2O_5$  möglichst gut getrocknet worden waren, sorgfältig im Achatmörser fein verstossen und dann mit separat pulverisiertem Standard-NaCl gründlich durchgeschüttelt. Die Auswertung der Pulverdiagramme, die mit einem Feinstrukturapparat unter Verwendung von  $CrK_\alpha$ -Strahlung aufgenommen wurden, ergab die in Tabelle 3 zusammengestellten Werte der Gitterkonstanten, aus denen die hier angeführten Zusammensetzungen der Bodenkörper und, in Differenz mit den Ansätzen, auch die Zusammensetzungen der überstehenden Lösungen berechnet werden konnten.

In Tabelle 3 sind in Spalte 6 die gemessenen a-Werte der Bodenkörper und in den Spalten 7 und 8 die daraus nach dem linearen Additivitätsgesetz von Vegard berechneten Zusammensetzungen der Mischkristalle in Mol% RbCl und KCl aufgeführt.

Aus den Gewichten der Bodenkörper und ihrer molaren Zusammensetzung wurden sodann die entsprechenden Gehalte in mg ausgerechnet (Spalten 9 und 10), um schliesslich aus den resultierenden Differenzen zu den Ansätzen die Gehalte der Lösungen an RbCl und KCl, ausgedrückt in mg (Spalten 11 und 12) und in Mol% (Spalten 13 und 14), ermitteln zu können.

In Figur 1 sind, ausgehend von den Ansätzen, die Zusammensetzungen der Bodenkörper (Soliduskurve S) und die Konzentration von Rb<sup>+</sup> und K<sup>+</sup> in den damit in Kontakt stehenden Lösungen aufgezeichnet.

Auf der linken Vertikalen von Figur 1 sind die Zusammensetzungen der verwendeten Ansätze abzulesen. Die Schnittpunkte der Horizontalen mit der Soliduskurve S ergeben die auf der Abszisse abzulesenden Zusammensetzungen der ausgefallenen Mischkristalle. Die gefällten Lote schneiden zugleich die Konzentrationskurven des Rubidium- und Kaliumions, deren Werte (in  $c_{HCl-C_2H_5OH} = 10^{-3} \text{ Mol/Lit.}$ ) an der rechten Vertikalen des Diagramms abzulesen sind.

In Tabelle 4 sind diese Konzentrationswerte in den Spalten 7 und 8 aufgeführt. Zum Vergleich wurden auch noch die verschiedenen Ansätze als Konzentrationen ( $c_{HCl} = 10^{-3} \text{ Mol/166,67 cm}^3 \text{ HCl konz.}$ ) aufgezeichnet.

Während die Kurve des Kaliumions in normaler Weise vom Sättigungswert der reinen Chloridlösung ( $K^+$ ) =  $1,6 \cdot 10^{-3}$  mit ganz schwach angedeuteter Wendetangente gegen Null abfällt, zeigt die

<sup>1)</sup> André Guinier, Radiocristallographie, 284 (1945).

<sup>2)</sup> Handbook of Chemistry and Physics, C. D. Hodgman, 1998 (1945).

**Tabelle 3.**  
Verteilung der einzelnen Salzkomponenten zwischen den Mischkristallen und den damit im Kontakt befindlichen Lösungen.

Ansatz (100 mg)				Gewicht des Bodenkörpers in mg		a-Werte des Bodenkörpers in Å		Mischkristall enthält				30 cm <sup>3</sup> Lösung enthalten			
Mol% RbCl	Mol% KCl	mg RbCl	mg KCl	Bodenkörpers in mg		Bodenkörpers in Å		Mol% RbCl	Mol% KCl	mg RbCl	mg KCl	mg RbCl	mg KCl	Mol% RbCl	Mol% KCl
—	100	—	100	98,3	6,2770	—	—	—	100	—	98,30	—	1,70	—	100
20	80	28,86	71,14	77,5	6,3005	8	9,58	92	92	9,58	67,92	19,28	3,22	78,68	21,32
40	60	51,96	48,04	72,3	6,3507	25,1	25,46	74,9	74,9	25,46	46,84	26,50	1,20	93,15	6,85
60	40	70,87	29,13	67,9	6,4147	46,8	39,92	53,2	53,2	39,92	27,98	30,95	1,15	94,32	5,68
70	30	79,12	20,88	67,5	6,4486	58,4	46,91	41,6	41,6	46,91	20,59	32,21	0,29	98,56	1,44
80	20	86,65	13,35	73,0	6,4928	73,4	59,67	26,6	26,6	59,67	13,33	26,98	0,02	99,88	0,12
100	—	100	—	76,3	6,5710	100	76,30	—	—	76,30	—	23,70	—	100	—

Ansatz: 100 mg Salzgemisch in 30 cm<sup>3</sup> HCl—C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (1:5), gesättigt mit HCl-Gas.

**Tabelle 4.**

Ansatz				Mischkristall nach Zugabe des Alkohols		Einzelkonz. in d. Lsg. (m. MK in Kontakt)	
Mol% RbCl	Mol% KCl	C <sub>RbCl</sub> in 10 <sup>-3</sup> Mol pro 166,67 cm <sup>3</sup> HCl konz.	C <sub>KCl</sub> in 10 <sup>-3</sup> Mol pro 166,67 cm <sup>3</sup> HCl konz.	Mol% RbCl	Mol% KCl	C <sub>RbCl</sub> in 10 <sup>-3</sup> Mol pro Lit. HCl—C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	C <sub>KCl</sub> in 10 <sup>-3</sup> Mol pro Lit. HCl—C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH
Ordinate links				Abszisse		Ordinate rechts	
—	100	—	44,713	—	100	—	1,6*
20	80	7,954	31,809	8	92	5,314	1,440
40	60	14,321	21,480	25,1	74,9	7,304	0,537
60	40	19,533	13,025	46,8	53,2	8,530	0,514
70	30	21,807	9,336	58,4	41,6	8,878	0,130
80	20	23,882	5,969	73,4	26,6	7,436	0,009
100	—	27,562	—	100	—	5,9*	—

Legende: \*) Löslichkeitsdaten aus: D. Meier und W. D. Treadwell, Helv. **34**, 805 (1951).

Kurve der RbCl-Lösung ein über den Sättigungswert der reinen Lösung von  $(\text{Rb}) = 5,9 \cdot 10^{-3}$  weit hinausreichendes Maximum, das einer sehr stabilen Übersättigung der Lösung entspricht. Die theoretisch zu erwartende Kurve sollte indessen wie beim KCl vom Sättigungswert des reinen Salzes mit einer Wendetangente bis auf Null abfallen. Dieser Verlauf ist in Figur 1 als strichpunktierte Kurve eingezeichnet.

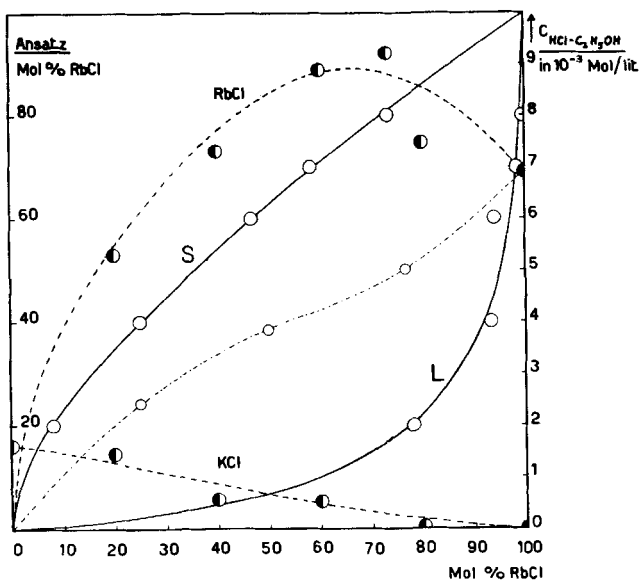


Fig. 1.

System KCl—RbCl.

Zusammensetzungen der Mischkristalle und der damit in Kontakt befindlichen Lösungen bei gegebenen Ansätzen.

[3,333 g Salzgemisch/1000 cm<sup>3</sup> HCl—C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (1:5), gesättigt mit HCl-Gas. Temp. 20°.]

S = Soliduskurve  
L = Liquiduskurve } Ablesung auf der Horizontalen

Gestrichelte Kurven: Einzelkonzentrationen von RbCl und KCl in Lösung.

Strichpunktierte Kurve: Theoretische RbCl-Kurve

} Ablesung auf der rechten Vertikalen.

Experimentelles: Zur Ausführung der Anreicherungen wurden je 100 mg Chloride (Ansätze siehe in Tabelle 3) mit 5 cm<sup>3</sup> konz. HCl ( $d = 1,19$ ) während 30 Min. am Rückflusskühler gekocht, nachdem orientierende Versuche gezeigt hatten, dass hierbei auch der schwerstlösliche Ansatz von 100 mg KCl beim Erkalten in Lösung blieb, wobei jedoch eine ziemlich stark übersättigte Lösung entsteht<sup>1)</sup>.

Nach dem Erkalten der klaren, salzsauren Lösung wurde unter starkem Rühren während 30 Min. 25 cm<sup>3</sup> Alkohol ( $d = 0,795$ ) zutropfen gelassen, wobei ein feiner Niederschlag auskristallisierte, welcher sich nach der Sättigung der Lösung mit HCl-Gas (die in ca. 1½ Std. unter Kühlung erreicht war) wesentlich vergrößerte.

<sup>1)</sup> D. Meier & W. D. Treadwell, Helv. 34, 805 (1951).

Zur Einstellung stationärer Verhältnisse und Bildung möglichst homogener Mischkristalle wurde die Lösung in Berührung mit dem Bodenkörper noch 4 Std. stehengelassen<sup>1)</sup>.

Nachdem der Niederschlag durch scharfes Absaugen (ohne Nachwaschen) von der Lösung getrennt worden war, wurde der getrocknete Rückstand gewogen. Zur Vorbereitung für die röntgenographische Untersuchung wurden die Rückstände, nachdem sie im Vakuumexsikkator während 24 Std. über  $P_2O_5$  von letzten Feuchtigkeitsspuren befreit worden waren, vorsichtig in einem Achatmörser zu feinem Pulver zerstoßen (kein Verreiben!) und durch Schütteln homogenisiert.

Etwa 3—5 mg dieses Pulvers wurden dann mit der gleichen Menge separat pulverisiertem NaCl-Standard gründlich durchgeschüttelt. Die Aufnahmen der Pulverdiagramme wurden uns von Herrn Priv.-Doz. Dr. W. Epprecht im Mineralogischen Institut der ETH ausgeführt. Sie wurden mit einem Siemens-Feinstruktur-Röntgenapparat, der einen Kammerdurchmesser von 114,4 mm besitzt, unter Verwendung von  $CrK_\alpha$ -Strahlung (ohne Filter) vorgenommen. Die Belichtungszeit betrug 2 Std., die Belastung 37 KV und 9 Milliamp. Dabei wurden stets Spektren mit scharfen Linien erhalten, aus denen zu ersehen war, dass sich in der Lösung praktisch einheitliche Mischkristalle gebildet hatten, so dass wir auf eine Untersuchung über das Vorhandensein einer zonalen Struktur verzichtet haben.

### Theoretisches.

Das Gleichgewicht eines regulären, aus Ionen gebauten Mischkristalls mit seiner Lösung ist von H. G. Grimm & K. F. Herzfeld<sup>2)</sup> und K. F. Herzfeld<sup>3)</sup> auf Grund von statistischen und thermodynamischen Überlegungen berechnet worden. Um unsere Ergebnisse mit der Theorie vergleichen zu können, muss der zur Ableitung der theoretischen Ergebnisse eingeschlagene Weg kurz angedeutet werden. Es soll ein Mischkristall aus zwei Alkalichloriden betrachtet werden.

Es entstehe aus  $x$  Molen des Kristalles I mit der Gitterkonstanten  $a$  und  $(1-x)$  Molen des Kristalls II mit der Gitterkonstanten  $b$  ein Mischkristall, so ergibt sich aus energetischen Überlegungen für die Gitterkonstante  $r$  des Mischkristalls die folgende Beziehung:

$$r^n = a^n x + b^n (1-x) = b^n (1 + \gamma_n x), \quad 1)$$

wobei

$$\gamma_n = \left(\frac{a}{b}\right)^n - 1; \quad \frac{a}{b} = (1 + \gamma_n)^{1/n}; \quad a = b (1 + \gamma_n)^{1/n}.$$

Bezeichnet man mit

$$\frac{u_0}{a} \text{ resp. } \frac{u_0}{b} \quad 2)$$

die Gitterenergie der reinen Komponenten, so ergibt sich die Gitterenergie des Mischkristalls zu:

$$\frac{u_0}{r} = \frac{u_0}{b(1 + \gamma_n x)^{1/n}}$$

und die Bildungswärme von 1 Mol des Mischkristalls aus den reinen Salzen zu:

$$Q = \frac{u_0}{b(1 + \gamma_n x)^{1/n}} - x \frac{u_0}{a} - (1-x) \frac{u_0}{b}. \quad 3)$$

<sup>1)</sup> Siehe dazu: A. Benrath & E. Neumann Z. anorg. Ch. **242**, 70 (1939).

<sup>2)</sup> H. G. Grimm & K. F. Herzfeld, Z. Physik **16**, 77 (1923).

<sup>3)</sup> K. F. Herzfeld, Z. Physik **16**, 84 (1923).

Zum Vergleich mit der Beobachtung werden die  $n$ -Werte aufgesucht, welche die beste Übereinstimmung ergeben. So fanden *Grimm & Herzfeld*<sup>1)</sup> für zahlreiche Bildungswärmen der Mischkristalle von Alkalihalogeniden den Exponenten  $n = 3$  als besonders geeignet. Bei geringen Unterschieden der Gitterkonstanten werden aber auch mit  $n = 1$  annehmbare Werte für die Mischungswärmen erhalten. Diese sind im allgemeinen endotherm. Diese Mischkristalle werden daher bei hinreichend tiefer Temperatur in ihre Komponenten zerfallen.

Unter der Annahme, dass zwischen den Ionen des Gitters *Coulomb*'sche Kräfte wirken, welche nur von der Ladung und vom Abstand, nicht aber von der Art der Ionen abhängen, und welche unverändert bleiben bei der Vertauschung von zwei Ionen des gleichen Vorzeichens, so bleibt, wie von *O. Stern*<sup>2)</sup> gezeigt worden ist, das geometrische Mittel aller Schwingungsfrequenzen unverändert:

$$\bar{\nu}^{N_1+N_2} = \bar{\nu}_1^{N_1} \cdot \bar{\nu}_2^{N_2} \quad 4)$$

Mit diesen Voraussetzungen formuliert nun *Herzfeld*<sup>3)</sup> die thermodynamischen Potentiale  $\mu$  der Salze  $N_1$  und  $N_2$  im Mischkristall und getrennt, im reinen Zustand, als Funktion der Gitterenergie und der molaren Zusammensetzung des Mischkristalls:

$$\frac{-\mu_1}{KT} = N_L \frac{\partial \Phi}{\partial N_1}; \quad \frac{-\mu_2}{KT} = N_L \frac{\partial \Phi}{\partial N_2}. \quad \text{Komponenten im MK.} \quad 5)$$

$$\frac{-\mu_{01}}{KT} = N_L \frac{\partial \Phi_1}{\partial N_1}; \quad \frac{-\mu_{02}}{KT} = N_L \frac{\partial \Phi_2}{\partial N_2}. \quad \text{Reine Komponenten.} \quad 6)$$

In Gl. 5) und 6) bedeuten  $N^L$  die *Loschmidt*'sche Zahl und  $\Phi$  die *Planck*'sche Funktion.  $N_L \cdot \Phi = -U/KT + S/K$ .

Bei Annahme von totaler Dissoziation der gesättigten Lösungen über den Mischkristallen und über den separaten reinen Salzen können die entsprechenden thermodynamischen Potentiale der Lösungen als Funktion der Ionenkonzentration dargestellt werden.

Bezeichnet  $c_1'$  und  $c_2'$  die Konzentrationen der beiden Kationen in der gesättigten Lösung des Mischkristalls,  $c_0'$  die Konzentration des gemeinsamen Anions dieser Lösung, ferner  $Lp_1$  und  $Lp_2$  die Löslichkeitsprodukte der reinen Salze, so erhält man in bekannter Weise für die thermodynamischen Potentiale der respektiven gesättigten Lösungen:

$$\frac{\mu_1}{KT} = \ln c_1' c_0'; \quad \frac{\mu_2}{KT} = \ln c_2' c_0', \quad 7)$$

$$\frac{\mu_{01}}{KT} = \ln Lp_1; \quad \frac{\mu_{02}}{KT} = \ln Lp_2. \quad 8)$$

<sup>1)</sup> *H. G. Grimm & K. F. Herzfeld*, Z. Physik **16**, 77 (1923).

<sup>2)</sup> *O. Stern*, Ann. Physik **49**, 823 (1916).

<sup>3)</sup> *K. F. Herzfeld*, Z. Physik **16**, 84 (1923).



Gl. 7) stellt die  $\ln$  der Löslichkeitsprodukte der Salze  $N_1$  und  $N_2$  in der Lösung des Mischkristalles dar. Wir bilden nun die Differenzen aus den Gl. 7) und 8):

$$\frac{\mu_1 - \mu_{01}}{KT} = \ln \frac{c_1' c_0'}{L_{p1}}; \quad \frac{\mu_2 - \mu_{02}}{KT} = \ln \frac{c_2' c_0'}{L_{p2}} \quad 9)$$

und weiter die Differenz aus den beiden Gleichungen von 9):

$$\frac{(\mu_1 - \mu_{01}) - (\mu_2 - \mu_{02})}{KT} = \ln \frac{c_1'}{c_2'} - \ln \frac{L_{p1}}{L_{p2}}. \quad 10)$$

In Gl. 10) ist der Quotient der Löslichkeitsprodukte der reinen Salze dem Konzentrationsverhältnis der Kationen in der Lösung des Mischkristalls gegenübergestellt.

Werden nun die entsprechenden Differenzen der thermodynamischen Potentiale der festen Phase (Mischkristall und reines RbCl und KCl) mit Hilfe der *Herzfeld'schen* Gleichungen für Gl. 5) und 6) gebildet, so müssen diese bei Gleichgewicht zwischen Bodenkörper und Lösung, den Differenzen der Gl. 9) und 10) entsprechen. So erhält *Herzfeld* die folgenden Gleichungen:

$$\ln \frac{c_1' c_0'}{L_{p1}} = \ln x + \frac{A}{n} \ln (1 + \gamma_n) - \frac{A}{n} \gamma_n \frac{1-x}{1+\gamma_n x} - \frac{A}{n} \ln (1 + \gamma_n x) + \frac{u_0}{bKT} \left[ \frac{1}{(1+\gamma_n)^{1/n}} - \frac{1}{(1+\gamma_n x)^{1/n}} \left( 1 - \frac{\gamma_n}{n} \frac{1-x}{1+\gamma_n x} \right) \right], \quad 11)$$

$$\ln \frac{c_2' c_0'}{L_{p2}} = + \ln (1-x)^1 + \frac{A}{n} \frac{\gamma_n x}{1+\gamma_n x} - \frac{A}{n} \ln (1 + \gamma_n x) + \frac{u_0}{b \cdot KT} \left[ 1 - \frac{1}{(1+\gamma_n x)^{1/n}} \left( 1 + \frac{\gamma_n}{n} \frac{x}{1+\gamma_n x} \right) \right], \quad 12)$$

$$\ln \frac{c_1'}{c_2'} = \ln \frac{L_{p1}}{L_{p2}} + \ln \frac{x}{1-x} + A \ln \frac{a}{b} - \frac{A}{n} \frac{\gamma_n}{(1+\gamma_n x)} + \frac{u_0}{b \cdot KT} \left[ \frac{b}{a} - 1 + \frac{\gamma_n}{n} \frac{1}{(1+\gamma_n x)^{n+1/n}} \right]. \quad 13)$$

Für die Mischkristalle aus RbCl ( $N_1$ ) und KCl ( $N_2$ ) ist nun die Differenz der Gitterabstände

$$\frac{(a_{\text{RbCl}} - a_{\text{KCl}}) \cdot 100}{a_{\text{RbCl}} + a_{\text{KCl}}/2} = 4,58\%$$

so gering, dass die Gitterkonstante  $a_{\text{MK}}$  des Mischkristalls innerhalb der Beobachtungsgenauigkeit durch den linearen Ansatz:

$$r = a_{\text{MK}} = x \cdot a_{\text{KCl}} + (1-x) \cdot a_{\text{RbCl}}$$

ausgedrückt werden kann. Hierin bedeuten  $a_{\text{KCl}}$  und  $a_{\text{RbCl}}$  die Gitterkonstanten der reinen Komponenten, während  $x$  und  $(1-x)$  die Zusammensetzung des Mischkristalls angeben.

Die aus der Gittertheorie resultierende Konstante  $A$  wurde = 9 gesetzt.

<sup>1)</sup> Im Original steht fälschlicherweise  $-\ln(1-x)$ .

Beim Vergleich mit den Beobachtungen kann daher in den Gleichungen 11), 12) und 13) der Exponent  $n = 1$  gesetzt werden. Dadurch verschwinden nun aber die Werte der Gitterenergien  $u_0/a$  resp.  $u_0/b$  aus den Gleichungen, indem die Glieder mit der eckigen Klammer praktisch genau  $= 0$  werden. Aber auch die übrigen Glieder, welche  $\gamma_n$  oder  $a/b$  enthalten, besitzen gegenüber den Gliedern  $\ln x$ ,  $\ln (1-x)$  und  $\ln x/(1-x)$  nur eine untergeordnete Bedeutung.

In den Tabellen 5 und 6 sind die beobachteten Werte

$$\frac{c_1' \cdot c_0'}{Lp_1}, \quad \frac{c_2' \cdot c_0'}{Lp_2} \quad \text{und} \quad \frac{c_1'}{c_2'}$$

den mit Gl. 11), 12) und 13) berechneten Werten gegenübergestellt. Der erste Quotient enthält den Vergleich der Löslichkeitsprodukte von RbCl in der Fällungslösung des betreffenden Mischkristalls und in der in gleicher Weise hergestellten gesättigten Lösung mit reinem RbCl als Bodenkörper. Der zweite Quotient gibt den entsprechenden Vergleich für das KCl.

Zum Vergleich mit der Theorie besonders geeignet ist die Bestimmung von  $c_1'/c_2'$ , also das Verhältnis der Kationenkonzentrationen  $c_{\text{Rb}}/c_{\text{K}}$  in der Lösung des Mischkristalls, weil sich hierin der Einfluss der Aktivitätskoeffizienten und der vorkommenden Übersättigungen zum Teil kompensieren.

**Tabelle 5.**

Zusammensetzung des Mischkristalls $x = (\text{Mol\% RbCl})$	$\frac{C_1' C_0'}{Lp_1} = C_{\text{RbCl}} \text{ in Lösung}$		
	beobachtet	berechnet mit	
		$n = 3$	$n = 1$
0,25	1,2860	0,2457 <sup>b)</sup>	0,2487 <sup>b)</sup>
0,50	2,1883	0,4980 <sup>a)</sup>	0,4989 <sup>b)</sup>
0,75	2,2411	0,7464 <sup>b)</sup>	0,7500 <sup>c)</sup>
Zusammensetzung des Mischkristalls $(1-x) = (\text{Mol\% KCl})$	$\frac{C_2' C_0'}{Lp_2} = C_{\text{KCl}} \text{ in Lösung}$		
	beobachtet	berechnet mit	
		$n = 3$	$n = 1$
0,75	3,3245	0,7487 <sup>b)</sup>	0,7500 <sup>c)</sup>
0,50	2,1171	0,4964 <sup>a)</sup>	0,5000 <sup>c)</sup>
0,25	0,6979	0,2456 <sup>b)</sup>	0,2500 <sup>c)</sup>

<sup>a)</sup> gerechnet mit  $\Sigma$  Glieder der Gl. 11, resp. 12;

<sup>b)</sup> gerechnet mit allen Gliedern der Gl. 11, resp. 12, ausser dem grossen Glied (in eckiger Klammer);

<sup>c)</sup> nur mit  $(+\ln x)$  resp.  $(+\ln (1-x))$  gerechnet.

$Lp(\text{RbCl}) = Lp_1 = 34,81 \cdot 10^{-6}$  Vergleiche hierzu: Legende von Tab. 4.

$Lp(\text{KCl}) = Lp_2 = 2,56 \cdot 10^{-6}$

Tabelle 6.

Zusammenstellung des Mischkristalls x = (Mol% RbCl)	$\frac{C_1'}{C_2'} = \frac{C_{Rb}}{C_K}$ in Lösung		
	beobachtet	berechnet mit	
		n = 3	n = 1
0,25	5,260	4,459	4,502
0,50	14,055	13,998	13,571
0,75	43,665	44,049	40,663

Bemerkung zu Tabelle 6:

Alle Werte mit  $n = 3$  sind mit  $\Sigma$  Gliedern von Gl. 13 gerechnet.

Alle Werte mit  $n = 1$  sind mit allen Gliedern, ausser dem grossen Glied in der eckigen Klammer von Gl. 13, gerechnet.

Bemerkung zu Tabelle 5 und 6:

Die beobachteten Quotienten (je 2. Spalte) sind aus den Löslichkeitswerten (den gestrichelten RbCl- und KCl-Kurven von Fig. 1) berechnet worden, die zu den entsprechenden x-Werten der Soliduskurve S abzulesen sind.

Um Übereinstimmung mit der Theorie zu erhalten, müsste die Löslichkeitskurve des RbCl in Figur 1 den strichpunktiert eingezeichneten Verlauf nehmen, während die Löslichkeitskurve für das KCl unverändert beibehalten wird. Aus dem Abstand gegenüber der beobachteten Löslichkeitskurve ist zu ersehen, dass unsere Lösungen, aus denen die Fällung der Mischkristalle erfolgte, zum Teil um mehr als 30 % in bezug auf RbCl übersättigt geblieben sind. Ähnlich übersättigt bleiben auch die Lösungen in bezug auf KCl. Wir haben daher mit solchen Lösungen Impfversuche ausgeführt.

Zu dem Zweck wurde frisch verriebener Bodenkörper als Impfschubstanz verwendet. Nach sechsmaligem Verreiben in Abständen von je 30 Minuten gelang es so, eine nachträgliche Fällung von 27 % Bodenkörper auszulösen.

Die hartnäckig verbleibende Übersättigung an RbCl in den Fällungslösungen der Mischkristalle scheint darauf hinzuweisen, dass die Kationen in der Lösung stark mit HCl-Molekeln solvatisiert sind. Diese Solvation scheint sich besonders bei der Fällung der Mischkristalle als hemmender Faktor geltend zu machen. Dadurch wird nun offenbar die Möglichkeit der Anreicherung von kleinen Mengen RbCl neben einem sehr grossen Überschuss an KCl durch partielle Fällung des letzteren mit alkoholischer Salzsäure begünstigt. Die relativ geringen RbCl-Verluste, welche wir bei der Anreicherung desselben neben der 5000fachen Menge an KCl erhielten<sup>1)</sup> (RbCl-Verluste ca. 30 %), scheinen unsere obige Vermutung zu bestätigen.

<sup>1)</sup> D. Meier & W. D. Treadwell, Helv. 34, 805 (1951).

### Zusammenfassung.

Salzsaure Lösungen von RbCl und KCl wurden durch Zusatz von Alkohol und durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas bis zur Sättigung partiell gefällt und die Bildung praktisch homogener Mischkristalle abgewartet. Die Zusammensetzung der Bodenkörper und ihrer zugehörigen Lösungen wurde bestimmt.

Aus der Zusammensetzung der Mischkristalle und den Löslichkeitsprodukten der reinen Salze wurden die entsprechenden Löslichkeitsprodukte in den Lösungen der Mischkristalle nach der Theorie von *K. F. Herzfeld* berechnet und mit den Beobachtungen verglichen.

Es wurde hierbei die grosse Neigung zur Bildung von übersättigten Lösungen in bezug auf RbCl beobachtet. Diese Eigenschaft scheint die weitgehende, verlustarme Anreicherung von RbCl neben einem sehr grossen Überschuss von KCl durch partielle Fällung des letzteren mit alkoholischer Salzsäure zu ermöglichen.

Herrn P.-D. Dr. *W. Epprecht* danken wir herzlich für die Ausführung der Röntgenaufnahmen und seine wertvollen Ratschläge bei der Auswertung derselben. Herrn Dr. *W. Scheller* danken wir für seine Mithilfe bei der Berechnung der Gitterkonstanten, Herrn Prof. *P. Niggli* für die freundliche Erlaubnis zur Benützung seiner Röntgenanlage.

An der Ausführung der Löslichkeitsbestimmungen haben die Herren cand. ing. chem. *Antonio Merz* und *Erwin Kováts* mitgewirkt.

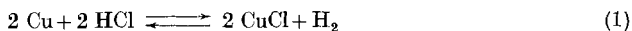
Laboratorium für anorganische Chemie  
Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.

## 206. Zur Kinetik des Abbaus von Kupfer-Zinn-Legierungen im Chlorwasserstoffstrom

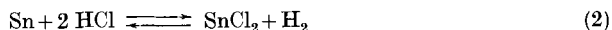
von **Peter Trautzi** und **W. D. Treadwell**.

(19. VI. 51.)

Von den Gleichgewichten:



und



ist (1) bereits von verschiedenen Autoren nach der Strömungsmethode und nach dem statischen Verfahren untersucht worden, während neuere, direkte Bestimmungen des Gleichgewichtes (2) noch zu fehlen scheinen.