

# Trennverfahren für mehrkomponentige Alkalisalzlösungen

Von L. ROMBOCK und F. SEROWY<sup>1)</sup>

Mit 10 Abbildungen

## Inhaltsübersicht

Zur Erklärung der Bildung von Salzlagerstätten ozeanischen Ursprungs wurde von Geologen und Physikochemikern der Gedanke des Auskristallisierens aus den in Frage kommenden, heterogen zusammengesetzten Mineralsalzlösungen unter dem Einfluß eines Temperaturgefälles herangezogen. Es wird gezeigt, daß auch andere Mehrkomponenten-Lösungen beim Eindampfen im Temperaturgefälle unterschiedliche Bodenkörper gegenüber der isothermen Eindampfung zeigen. Es wurde das System NaCl—KCl—NaNO<sub>3</sub>—KNO<sub>3</sub>—H<sub>2</sub>O beim Eindampfen im Temperaturgefälle untersucht. Salze, die sich im Bereich niedriger Temperaturen ausscheiden, werden nach Literaturangaben als kryophil und Salze, die sich im Bereich höherer Temperaturen ausscheiden, als thermophil bezeichnet. Die Chloride und Nitrate des Natriums und des Kaliums sind kryophil. In den Zweisalssystemen läßt sich eine zeitlich gleichzeitige, aber räumlich getrennte Auskristallisation feststellen. Die getrennte Auskristallisation von NaCl und KNO<sub>3</sub> aus im Temperaturgefälle eingedampften Lösungen kann zur Herstellung von Konversionsalpeter ausgenutzt werden. Es wird gegenüber dem isothermen Eindampfen ein Arbeitsgang erspart.

---

## Allgemeines

Die Entstehung ozeaner Salzablagerungen ist sowohl von Geologen wie von Physikochemikern behandelt worden. In den Arbeiten von BORCHERT<sup>2)</sup><sup>3)</sup> wird darauf hingewiesen, daß Kristallisationen in der Natur kaum bei Temperaturkonstanz vor sich gehen. Alle Gewässer und besonders größere Meeresbecken zeigen Temperatur- und Konzentrationschwankungen.

BORCHERT führt Modellversuche zur Kristallisation von Salzen aus Lösungen durch, die unter dem Einfluß eines Temperaturgefälles stehen. Er benutzt dazu ein Versuchsgefäß von der Form einer schmalen Rinne (1 m lang, 10 cm breit, 10 cm hoch) und füllt diese mit einer konzentrierten Lösung von Natrium- und Kaliumchlorid in Wasser. Die Rinne

---

<sup>1)</sup> Unter Benutzung der Dissertation von L. ROMBOCK, Berlin 1958.

<sup>2)</sup> H. BORCHERT, Archiv Lagerstättenforschg. Nr. 67, 45 (1940).

<sup>3)</sup> H. BORCHERT, Kali 27, 97 (1933); 28, 290 (1934).

wird einseitig mit Gas beheizt und dadurch ein Temperaturgefälle von ungefähr  $80-20^{\circ}$  erzeugt. BORCHERT beobachtete, daß sich Natriumchlorid vorwiegend im heißen Teil und Kaliumchlorid im kalten Teil der Rinne ausscheidet.

Bei einer Verdampfung im Temperaturgefälle ist ein und dieselbe Lösung gleichzeitig verschiedenen Temperaturen ausgesetzt. Temperaturgefälle bewirken unmittelbar Unterschiede in den spez. Gewichten der Lösungen. Das Ergebnis sind Strömungskreisläufe. Der Stofftransport, der die räumlich getrennte Auskristallisation der Salze aus der ursprünglich homogenen Lösung im Temperaturgefälle hervorruft, wird durch jene Strömungen bewirkt. Ferner wird das spez. Gewicht der Lösung durch das Verdampfen beeinflusst. Es kommt zu Konzentrationsgefällen. Temperatur- und Konzentrationsgefälle wirken auf die Auskristallisation ein. BORCHERT prägt dafür den Satz: „Die Auskristallisation erfolgt polytherm.“ Er teilt die Salze nach ihrem Verhalten bei der Auskristallisation im Temperaturgefälle in zwei Gruppen ein.

1. Salze, die sich im Bereich niedriger Temperaturen ausscheiden, werden kryophil,

2. Salze, die sich im Bereich höherer Temperatur ausscheiden, werden thermophil genannt.

Kryophil sind Salze, deren Löslichkeit mit der Temperatur zunimmt. Im allgemeinen haben thermophile Salze eine mit der Temperatursteigerung abnehmende Löslichkeit. Übersteigt die Verdampfung im heißen Teil die Zunahme der Löslichkeit, so muß es zur Ausscheidung des Salzes in diesem heißen Teil kommen. Das ist besonders der Fall, wenn die Löslichkeit nur sehr wenig mit der Temperatur zunimmt, ferner aber auch, wenn beim Eindampfen in der Rinne geringe Flüssigkeitsbewegung zu einer übermäßigen Verteilung des Temperaturgefälles führt. Auch die Menge der Lösungsgenossen kann den Temperaturbereich für die Ausscheidung eines Salzes verschieben.

Ein Beispiel hierfür ist Natriumchlorid, daß bekanntlich eine mit der Temperatur steigende Löslichkeit hat. In Gegenwart von Kaliumchlorid sinkt hingegen die Löslichkeit beim Ansteigen der Temperatur ab. Entsprechend seiner Absicht, etwas über die Paragenesen während der Entstehung der Salzlager auszusagen, wählt BORCHERT Versuchslösungen aus dem quinären System mit den Komponenten Na, Cl, Mg, K,  $\text{SO}_4$ .

Den Gedanken der Auskristallisation aus Mehrsalzlösungen im Temperaturgefälle nimmt TOLLERT<sup>4)</sup> in seinen Arbeiten über das rezi-

<sup>4)</sup> H. TOLLERT, Z. physik. Chem. **195**, 281 (1950); **200**, 210 (1952).

proke Salzpaar  $\text{Na}_2\text{Cl}_2 + \text{MgSO}_4 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{MgCl}_2$  auf. Ein Vergleich der Ausscheidungsergebnisse bei Temperaturkonstanz einerseits und im Temperaturgefälle andererseits zeigt auch hier, daß einige Bodenkörper beim Eindampfen im Temperaturgefälle nicht auftreten, andere wiederum in einem bestimmten Temperaturbereich ausgeschieden werden. Es gelingt z. B. eine Komponente besonders rein an einer Stelle der Rinne auszukristallisieren. Damit ist im Spezialfall durch das Eindampfen im Temperaturgefälle eine Möglichkeit zur Herstellung reiner Salze gegeben.

### Das System $\text{NaCl-KCl-NaNO}_3\text{-KNO}_3\text{-H}_2\text{O}$

Nach Durchsicht der im vorhergehenden angeführten Arbeiten lag der Gedanke nahe, auch Salze nichtzoanischen Ursprungs in wäßrigen Lösungen im Temperaturgefälle zu verdampfen. Es wurde obiges System gewählt. Dieses System besitzt im Temperaturbereich von  $0-100^\circ\text{C}$  keine Hydrate und keine Doppelsalze. Ein Teil seiner Komponenten zeigt beim Anstieg der Temperatur stark ansteigende Löslichkeit.

Bei Temperaturkonstanz ist das System von einer Reihe von Forschern behandelt worden. Einen Überblick für reziproke Salzpaare gibt ein Gleichgewichtsdiagramm nach JÄNECKE<sup>5)</sup>.

Die Komponenten Na, K, Cl,  $\text{NO}_3$  werden nach der Formel  $x \cdot \text{K}; (1-x) \text{Na}; y \cdot \text{NO}_3; (1-y) \text{Cl}$  berechnet. In der graphischen Darstellung (Abb. 1) werden  $x$  und  $y$  in ein Viereck mit der Kantenlänge = 1 eingetragen. Die vier Salze bilden die Eckpunkte dieses Vierecks. A = NaCl; B = KCl; C =  $\text{KNO}_3$ ; D =  $\text{NaNO}_3$ . Die Zweisalzsysteme liegen auf den Kanten, NaCl + KCl auf AB, KCl +  $\text{KNO}_3$  auf BC,  $\text{KNO}_3$  +  $\text{NaNO}_3$  auf CD und NaCl +  $\text{NaNO}_3$  auf AD. Für  $25^\circ\text{C}$  stellt Punkt E die Gleichgewichtslösung über NaCl + KCl, Punkt F die über KCl +  $\text{KNO}_3$ , Punkt G die über  $\text{KNO}_3$  +  $\text{NaNO}_3$ , Punkt H die über  $\text{NaNO}_3$  + NaCl dar.  $P_1$  und  $P_2$  sind die beiden Dreisalzpunkte des Systems NaCl—KCl—

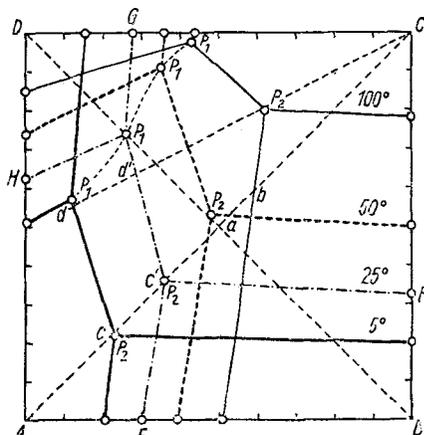


Abb. 1. Gleichgewichtsdiagramm nach JÄNECKE

Abb. 1. Gleichgewichtsdiagramm nach JÄNECKE. Die vier Salze bilden die Eckpunkte dieses Vierecks. A = NaCl; B = KCl; C =  $\text{KNO}_3$ ; D =  $\text{NaNO}_3$ . Die Zweisalzsysteme liegen auf den Kanten, NaCl + KCl auf AB, KCl +  $\text{KNO}_3$  auf BC,  $\text{KNO}_3$  +  $\text{NaNO}_3$  auf CD und NaCl +  $\text{NaNO}_3$  auf AD. Für  $25^\circ\text{C}$  stellt Punkt E die Gleichgewichtslösung über NaCl + KCl, Punkt F die über KCl +  $\text{KNO}_3$ , Punkt G die über  $\text{KNO}_3$  +  $\text{NaNO}_3$ , Punkt H die über  $\text{NaNO}_3$  + NaCl dar.  $P_1$  und  $P_2$  sind die beiden Dreisalzpunkte des Systems NaCl—KCl—

<sup>5)</sup> E. JÄNECKE, Z. anorg. Chem. **51**, 152 (1908).

$\text{NaNO}_3$ — $\text{KNO}_3$ — $\text{H}_2\text{O}$ . A E P<sub>2</sub> P<sub>1</sub> H A ist das Gebiet der Lösungen, die im Gleichgewicht mit Natriumchlorid stehen, E B F P<sub>2</sub> E ist das Kaliumchloridfeld, F P<sub>2</sub> P<sub>1</sub> G C F das Kaliumnitratfeld, D G P<sub>1</sub> H D das Natriumnitratfeld. Die Grenzlinien EP<sub>2</sub>, FP<sub>2</sub>, GP<sub>1</sub>, HP<sub>1</sub>, P<sub>1</sub>P<sub>2</sub> geben an zwei Salzen gesättigte Lösungen. Die Gebiete EBF P<sub>2</sub>E und DGP<sub>1</sub>HD haben keine Berührungslinie und keinen gemeinsamen Punkt.  $\text{NaNO}_3$  und KCl können daher nicht in einer Lösung nebeneinander bestehen.  $\text{NaCl} + \text{KNO}_3$  ist das stabile,  $\text{KCl} + \text{NaNO}_3$  das instabile Salzpaar.

Bei Temperaturanstieg wird das Gebiet von NaCl immer größer und die Bereiche von  $\text{NaNO}_3$  und  $\text{KNO}_3$  werden kleiner. Der Punkt P<sub>1</sub> liegt für Temperaturen von 50–100° C innerhalb des Dreiecks ACD. Die Lösung ist also kongruent gesättigt. Punkt P<sub>2</sub> liegt für die Temperaturen 50° C und 100° C außerhalb des Dreiecks ABC. Die Lösung ist demnach nicht mehr kongruent gesättigt. Für Temperaturkonstanz sind eine Reihe von Lösungen in den vier Feldern sowie auf den Grenzlinien der vier Teilgebiete und insbesondere die der jeweiligen Dreisalzpunkte untersucht worden<sup>6)7)</sup>. Die Ergebnisse sind für das Konversionsverfahren des Salpeters herangezogen worden<sup>8)9)</sup>. Es wird von einer Lösung von KCl und  $\text{NaNO}_3$  im äquimolaren Verhältnis ausgegangen und bei 100° C verdampft. Wenn der Wassergehalt bis zu einem bestimmten Wert (Abb. 1, Punkt a) gesunken ist, scheidet sich zunächst NaCl aus. Die Zusammensetzung der Lösung ändert sich bei weiterem Verdampfen in Richtung nach Punkt b. In Punkt b ist sie auch an KCl gesättigt. Weiteres Eindampfen würde nun zur Ausscheidung von KCl führen. Daher wird die Lösung, die nur NaCl als Bodenkörper aufweist, von diesem getrennt und auf 5° C abgekühlt. Punkt b liegt in der Isotherme von 5° C im Gebiet von  $\text{KNO}_3$ . Die Lösung ist also jetzt nur an  $\text{KNO}_3$  gesättigt, und dieses Salz scheidet sich allein aus. Die Grenzlösung, die dabei entstehen kann, ohne daß gleichzeitig NaCl auskristallisiert, ist die Lösung im Punkt c. Damit Punkt c nicht überschritten wird, muß Wasser hinzugefügt werden. Wird die Lösung nur auf 25° C anstatt 5° C abgekühlt, so wird ebenfalls  $\text{KNO}_3$  ausgeschieden. Die Ausbeute an  $\text{KNO}_3$  ist hier geringer als beim Abkühlen auf 5° C. Um von Anfang an in der 100° C warmen Lösung durch weiteres Eindampfen nach Sättigung an NaCl die auftretende Sättigung an KCl zu vermeiden, muß Wasser hinzugegeben werden, oder es wird mit einem

<sup>6)</sup> KENJIRO UYEDA, Mem. College Sei. Engng., Kyoto Imp. Univ. Ser. A, **2**, 245 (1909/10).

<sup>7)</sup> W. REINDERS, Z. anorg. Chem. **93**, 202 (1915).

<sup>8)</sup> FR. FROWEIN u. E. v. MÜHLENDahl, Z. angew. Chem. **39**, 1488 (1926).

<sup>9)</sup> E. CORNEC u. H. KROMBACH, Annales Chimie Phys. Ser. X, **12**, 215 (1929).

geringen Überschuß an  $\text{NaNO}_3$  gearbeitet. Auch nach neueren Arbeiten von sowjetischen Forschern<sup>10)</sup> sind die Salzlösungen bisher nur bei Temperaturkonstanz untersucht worden.

Es wurden nunmehr im folgenden diese Salzlösungen einem Temperaturgefälle unterworfen, um festzustellen, welche Abweichungen sich hinsichtlich der Auskristallisation ergeben. Es wurden die beim Eindampfen im Temperaturgefälle auftretenden Bodenkörper des Systems  $\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{NaNO}_3-\text{KNO}_3-\text{H}_2\text{O}$  untersucht, und zwar in den Einsalz- und Zweisalzsystemen, sowie in einer Lösung des reziproken Salzpaars.

### Experimentelles

Zum Eindampfen im Temperaturgefälle dienten nach dem Vorbild von BORCHERT Küvetten von 1 m Länge, 10 cm Breite und 10 cm Höhe aus Jenacr Glas. Durch Einhängen von 9 Glasscheiben können die Küvetten in 10 gleichgroße Felder geteilt werden. Bei jeder Scheibe wurde 1 cm an der Seite eingespart und die Scheiben so eingesetzt, daß diese Aussparungen wechselseitig vertauscht waren. Eine in der Küvette befindliche Lösung kann durch diese Spalten bis zum Ende des Gefäßes zirkulieren und hat damit einen längeren Weg als beim Fehlen dieser Platten zurückzulegen. Um die Temperatur in der Mitte jedes Feldes — eventuell auch am Rande — und außerdem von der Oberfläche ausgehend bis zum Boden des Versuchsgefäßes zu messen, wurde eine Halte- und Drehvorrichtung für Thermometer bzw. Thermoelemente geschaffen. Das Temperaturgefälle wird durch einseitiges Wärmen erzeugt. Ein elektrischer Heizkörper, der aus einem in eine Quarzrohrspirale eingebetteten Widerstandsdraht besteht, wird an einem Ende in die Lösung in der Küvette eingetaucht. (Abb. 2.)



Abb. 2. Apparatur zum Eindampfen von Salzlösungen im Temperaturgefälle

Bekanntlich steht das Auftreten eines Bodenkörpers in Beziehung zum Löslichkeitsverhalten des betreffenden Salzes bei verschiedenen Temperaturen. Nach Abb. 3 hat

<sup>10)</sup> J. N. USPENSKAJA u. A. G. BERGMANN, *Zurnal.obščej chimii* **25**, 2028 (1955).

NaCl eine mit der Temperatur nur sehr schwach ansteigende Löslichkeit, die von KCl steigt hingegen mit der Temperatur stärker an.  $\text{KNO}_3$  ist bis etwa über  $20^\circ\text{C}$  schwerer löslich als NaCl, KCl, und  $\text{NaNO}_3$ . Natriumnitrat besitzt im Vergleich zu den drei anderen Salzen von  $0^\circ$  bis etwa  $68^\circ\text{C}$  die größte Löslichkeit, ist jedoch von dieser Temperatur an schwerer löslich als NaCl und KCl. Die vier Salze NaCl, KCl,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$  sind im Sinne der Definition von BORCHERT kryophil. NaCl sowie KCl-Lösungen sind beim Eindampfen im Temperaturgefälle bereits eingehend von BORCHERT sowie TOLLERT untersucht worden. Unsere Nachprüfungen bestätigten die Ergebnisse.

Es wurde nun zu den anderweitig noch nicht untersuchten Nitratlösungen übergegangen. Dazu wurde eine  $\text{KNO}_3$ - und anschließend eine  $\text{NaNO}_3$ -Lösung im Temperaturgefälle eingedampft. Das Temperaturgefälle stellte sich langsam ein. Bei der  $\text{KNO}_3$ -Lösung mit  $300\text{ g}/1000\text{ g H}_2\text{O}$  begann nach 7 Stunden die Ausscheidung von Kristallen am Boden von Feld 1. Nach  $8\frac{3}{4}$  Stunden wurde der Versuch abgebrochen und die

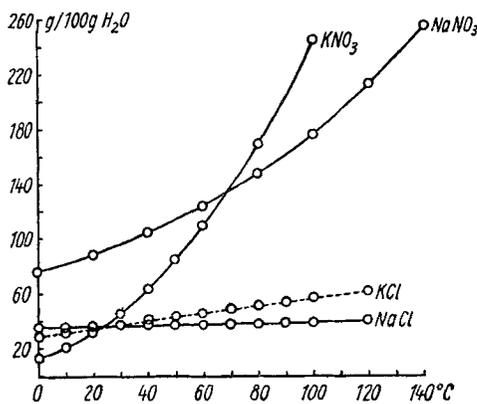


Abb. 2. Löslichkeit von NaCl, KCl,  $\text{NaNO}_3$  und  $\text{KNO}_3$  in Wasser

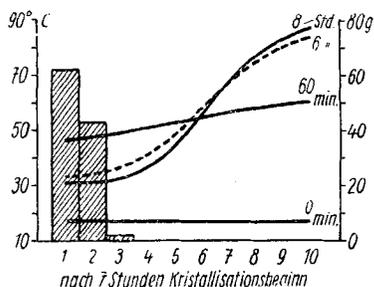


Abb. 4. Diagramm der Ausscheidung von  $\text{KNO}_3$  bei der Eindampfung im Temperaturgefälle

über dem Bodenkörper stehende Lösung möglichst rasch abgesaugt. Die in den einzelnen Feldern abgelagerten Bodenkörper wurden naß und trocken gewogen, wobei eine Korrektur für die in der anhaftenden Lösung enthaltenen Salz mengen angebracht wurde. Die Hauptmenge des auskristallisierten Salzes war nach Abb. 4 in Feld 1 und 2 der Küvette zu finden. Bis auf eine kleine Menge in Feld 3 waren die übrigen Felder nahezu frei von Bodenkörpern.  $\text{KNO}_3$  zeigt dasselbe Verhalten wie KCl und ist also kryophil.

Beim Eindampfen einer  $\text{NaNO}_3$ -Lösung mit  $850\text{ g}/1000\text{ g H}_2\text{O}$  wurde wie bei der  $\text{KNO}_3$ -Lösung beschrieben verfahren. Abb. 5 zeigt, daß die Auskristallisation sich über 6 Felder erstreckt. Sie nimmt von Feld 2 bis 6 mengenmäßig ab. Im ersten Feld müßte theoretisch die größte Menge an Bodenkörper vorhanden sein. Die geringere Menge ist wie folgt zu erklären: Auf Grund des erheblichen Salzgehaltes der Ausgangslösung werden größere Mengen Bodenkörper ausgeschieden, die als Strömungswiderstände die Zirkulation der Lösung beeinflussen und dieselbe im kalten Teil der Küvette sogar zum Erliegen bringen. Im anderen Teil der Küvette tritt dann eine Versteilung des Temperaturgefälles ein. Die Verdampfung macht sich stärker bemerkbar als die mit der Temperaturerhöhung steigende Löslichkeit. Die ursprünglich nur im kalten Teil der Küvette erfolgende Auskristallisation wird immer mehr in Richtung des heißen Teiles hin verschoben.  $\text{NaNO}_3$  ist ebenfalls kryophil.

Von den Zweisalzsystemen sind Natrium-Kaliumchlorid-Lösungen beim Eindampfen bei Temperaturkonstanz ausgiebig in der Literatur besprochen. Das Verhalten von Natrium- und Kaliumchlorid-Lösungen beim Eindampfen im Temperaturgefälle ist gleichfalls von BORCHERT sowie von TOLLERT eingehend untersucht worden. Durch unsere Nachprüfung wurde bestätigt, das NaCl vorwiegend im heißen, KCl im kalten Teil der Küvette auskristallisieren. Da NaCl und KCl an verschiedenen Stellen der Küvette ausfallen, können diese beiden Salze durch Eindampfen im Temperaturgefälle voneinander getrennt werden.

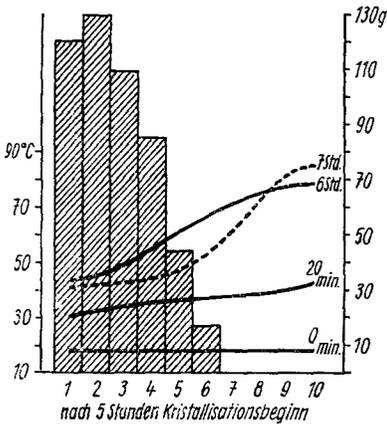


Abb. 5. Diagramm der Ausscheidung von NaNO<sub>3</sub> bei der Eindampfung im Temperaturgefälle

Löslichkeit von NaNO<sub>3</sub>+KNO<sub>3</sub>, NaNO<sub>3</sub>+KCl, KNO<sub>3</sub>+KCl in Wasser.

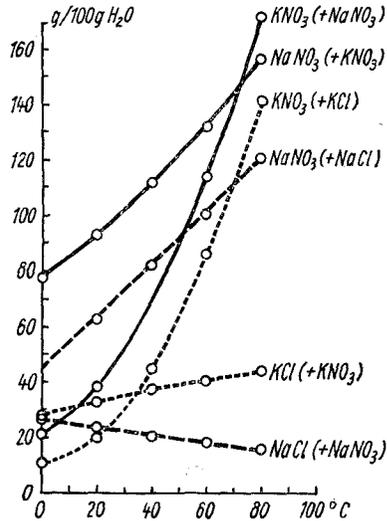


Abb. 6. Löslichkeit von NaNO<sub>3</sub>+KNO<sub>3</sub>, NaNO<sub>3</sub>+KCl, KNO<sub>3</sub>+KCl in Wasser

Es bleibt nun zu untersuchen, wie sich die Lösungen der Zweisalzsysteme verhalten. Zunächst soll auf die Polythermen dieser Systeme eingegangen werden. (Abb. 6.) Im System KNO<sub>3</sub>+NaNO<sub>3</sub> steigt die Löslichkeit für beide Komponenten mit der Temperaturzunahme rasch an. Bei niedrigen Temperaturen übertrifft die Löslichkeit von NaNO<sub>3</sub> diejenige von KNO<sub>3</sub>; von ungefähr 65° C an ist das Umgekehrte der Fall. Es ist zu erwarten, daß beim Eindampfen im Temperaturgefälle beide Salze im kalten Teil der Küvette auskristallisieren.

Im System KCl+KNO<sub>3</sub> steigt hierbei mit der Temperaturerhöhung die Löslichkeit beider Komponenten an, die von KNO<sub>3</sub> jedoch bedeutend schneller als die von KCl. Infolge der mit der Temperatur steigenden Löslichkeit sind beide Salze kryophil, müssen also im kalten Teil der Küvette auskristallisieren.

Im System NaCl+NaNO<sub>3</sub> steigt die Löslichkeit von NaNO<sub>3</sub> mit der Temperatur an, die von NaCl sinkt ab. NaCl ist hier thermophil und NaNO<sub>3</sub> kryophil. Demnach muß NaCl vorwiegend im heißen und NaNO<sub>3</sub> im kalten Teil der Küvette auskristallisieren.

Zunächst wurde eine Lösung mit 930 g NaNO<sub>3</sub> und 377 g KNO<sub>3</sub> in 1000 g H<sub>2</sub>O beim Eindampfen im Temperaturgefälle untersucht. (Abb. 7.) Da die Ausgangslösung einen

verhältnismäßig großen Salzgehalt auswies, wirkten die auskristallisierenden Salz mengen sehr rasch als Strömungswiderstände. Das Temperaturgefälle versteilt sich nach dem heißen Teil zu. Die Salzausscheidung verschob sich von dem kalten Teil der Küvette allmählich in Richtung des heißen. Mengemäßig stand nicht Feld 1 an erster Stelle, sondern die anschließenden Felder 2, 3, 4 wiesen die Hauptmenge Bodenkörper auf, eine Folge der

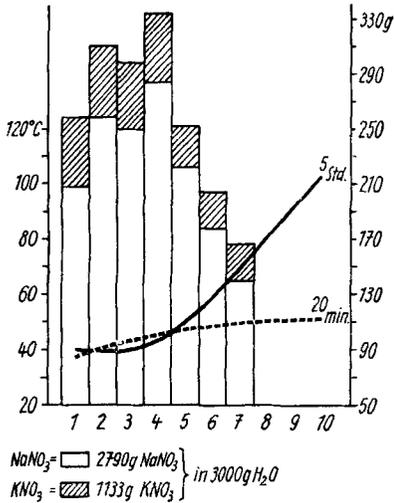


Abb. 7. Diagramm der Ausscheidung von  $\text{KNO}_3$  und  $\text{NaNO}_3$  bei der Eindampfung im Temperaturgefälle

nach dem heißen Teil der Küvette hin ab, durchzog aber allmählich alle Felder. Auch  $\text{KNO}_3$  blieb nicht völlig in Lösung, sondern begann im kalten Teil auszukristallisieren.

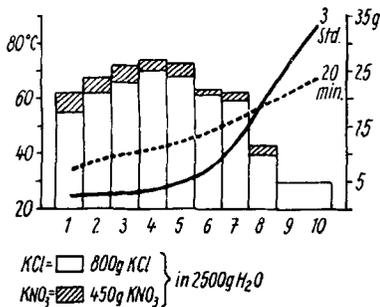


Abb. 8. Diagramm der Ausscheidung von  $\text{KCl}$  und  $\text{KNO}_3$  bei der Eindampfung im Temperaturgefälle

Eine exakte Trennung von  $\text{KCl}$  und  $\text{KNO}_3$  ist durch Eindampfen im Temperaturgefälle kaum möglich, da die Salze in der Küvette gemeinsam ausfallen.

Beim Eindampfen einer  $\text{NaCl} + \text{NaNO}_3$ -Lösung mit 230 g  $\text{NaCl}$  und 630 g  $\text{NaNO}_3$  in 1000 g  $\text{H}_2\text{O}$  (Abb. 9) trat zuerst Auskristallisation im heißen Teil der Küvette und

durch die Salzablagerungen gehemmten Zirkulation. Ab Feld 5 verringerte sich die Bodenkörpermenge. Nach den chemischen Analysen ist hauptsächlich  $\text{NaNO}_3$  auskristallisiert. Die durch Verdunstung auftretende Konzentrationszunahme überwiegt die Löslichkeitszunahme, wenn die Lösung im kalten Teil sich abkühlt und führt hier zu einem Auskristallisieren der bei diesen Temperaturen nicht mehr löslichen Salze. Da die Löslichkeitskurve von  $\text{KNO}_3$  steiler als die von  $\text{NaNO}_3$  ist, werden größere Mengen  $\text{KNO}_3$  in Lösung gehalten, und  $\text{NaNO}_3$  fällt im kalten Teil der Küvette weit stärker als  $\text{KNO}_3$  aus.

Beim Eindampfen einer  $\text{KCl} + \text{KNO}_3$ -Lösung mit 320 g  $\text{KCl}$  und 188 g  $\text{KNO}_3$  in 1000 g  $\text{H}_2\text{O}$  (Abb. 8) begann die Auskristallisation im kalten Teil der Küvette. Die beim fortschreitenden Kristallisieren auftretende Behinderung der Lösungszirkulation verschob die Mengenverhältnisse der Bodenkörper bis Feld 5. Die Auskristallisation nahm demnach

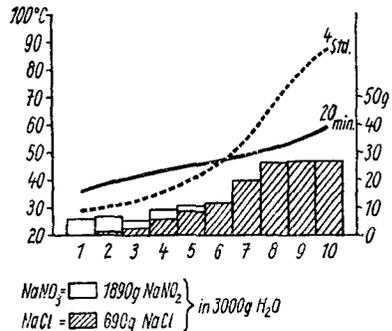


Abb. 9. Diagramm der Ausscheidung von  $\text{NaNO}_3$  und  $\text{NaCl}$  bei der Eindampfung im Temperaturgefälle

später im kalten Teil auf. Die chemische Analyse der Bodenkörper ergab, daß sie im heißen Teil aus NaCl bestanden und nach dem kalten Teil der NaCl-Gehalt abnahm und letzterer in den kalten Feldern fast völlig verschwand. Im kalten Teil war hauptsächlich  $\text{NaNO}_3$  vorhanden, die mittleren Felder hatten einen nur geringen  $\text{NaNO}_3$ -Gehalt, und in den heißen Feldern war nur NaCl vorhanden. Bei zu starkem Wasserentzug gingen die Salze ineinander über. Für NaCl +  $\text{NaNO}_3$ -Lösungen läßt sich bei nicht zu starker Einengung eine Trennung der beiden Salze in der Küvette erreichen.

Nach Untersuchung der Zweisalssysteme wurde nun eine Lösung, wie sie bei der Herstellung von Konversionssalpeter verwandt wird, im Temperaturgefälle eingedampft. Im allgemeinen hat sich hierbei gezeigt, daß es möglich ist, Salze zwar gleichzeitig, aber an verschiedenen Stellen in der Küvette zum Auskristallisieren zu bringen. Wird eine Lösung von  $\text{NaNO}_3$  + KCl nicht isotherm sondern im Temperaturgefälle eingedampft, müßte sich im heißen Teil der Küvette NaCl und im kalten Teil  $\text{KNO}_3$  ausscheiden.

Es wurde von einer Lösung von 136 g  $\text{NaNO}_3$  und 924 g KCl in 3000 g  $\text{H}_2\text{O}$  ausgegangen und diese im Temperaturgefälle eingedampft. Nach 5 Stunden zeigten sich im Feld 10 und 9 die ersten Kristalle an der Oberfläche der Lösung. Beim Wachsen der Kristalle bildeten sich Häute; nach kurzer Zeit begann in Feld 1 am Boden eine Kristallbildung. Hier wuchsen die Kristalle in Form von Nadeln. Es wurden, ohne den Versuch zu unterbrechen, der Küvette im heißen Teil von der Oberfläche von Feld 10 und in Feld 1 vom Boden Proben entnommen. Die Durchschnittsanalyse der Kristalle von Feld 1 und von Feld 10 ist:

57,13% Cl	37,74% K
37,19% Na	60,50% $\text{NO}_3$
2,01% K	0,80% Na
3,67% $\text{NO}_3$	0,96% Cl
100,00%	100,00%

Die Proben in Feld 10 enthalten demnach 94,19% NaCl und die von Feld 1 97,60%  $\text{KNO}_3$ . Die Salze waren nicht mit Wasser abgedeckt, so daß der Cl-Gehalt von Feld 1 aus der anhaftenden Mutterlauge zu erklären ist. In Feld 10 ist der  $\text{NO}_3$ -Gehalt ebenfalls auf anhaftende Mutterlauge zurückzuführen. Ferner ist zu berücksichtigen, daß die Salzproben in Feld 10 dem heißen Teil der Küvette entnommen sind und daß bei der mit der Temperatur sehr stark ansteigenden Löslichkeit von  $\text{KNO}_3$  schon ein geringes Abkühlen zur Auskristallisation von  $\text{KNO}_3$  führt. Ein längeres Eindampfen der  $\text{NaNO}_3$  + KCl-Lösung in der Küvette im Temperaturgefälle ergibt, daß allmählich die anfangs räumlich getrennte Kristallisation ineinander übergeht. Die Trennung im Temperaturgefälle in der Küvette verlangt demnach, daß eine Eindampfgrenze nicht überschritten wird. Dem isothermen Eindampfen gegenüber besteht jedoch der Vorteil eines Arbeitsganges zur getrennten Gewinnung von  $\text{KNO}_3$  und NaCl.

Zum Schluß der Betrachtung der Auskristallisation beim Eindampfen im Temperaturgefälle des Systems NaCl-KCl- $\text{NaNO}_3$ - $\text{KNO}_3$ - $\text{H}_2\text{O}$  sei nochmals kurz auf das System  $\text{NaNO}_3$ - $\text{KNO}_3$ - $\text{H}_2\text{O}$  eingegangen. Hier tritt eine Steigerung der Löslichkeit beider Komponenten gegenüber Einzalsystemen auf. Obgleich wiederholt das Fehlen von Doppelsalzen von 0–100° C in der Literatur bestätigt wird, soll hier die Frage der Doppelsalzbildung röntgenographisch untersucht werden. Es wurden DEBYE-SCHERRER-Diagramme aufgenommen, wobei Cu K-Strahlung angewandt wurde und die Proben in LINDEMANN-Röhrchen nach der asymmetrischen Methode von STRAUMANES gedreht wurden. Es wurden ein Gemenge von  $\text{NaNO}_3$  +  $\text{KNO}_3$  im Verhältnis 1:1 und die durch

Eindampfen zur Kristallisation gebrachte Mischung, dann die beiden reinen Salze aufgenommen (Abb. 10). Die beiden Mischdiagramme sind unter sich gleich und enthalten nur die Linien der Einzelkomponenten.

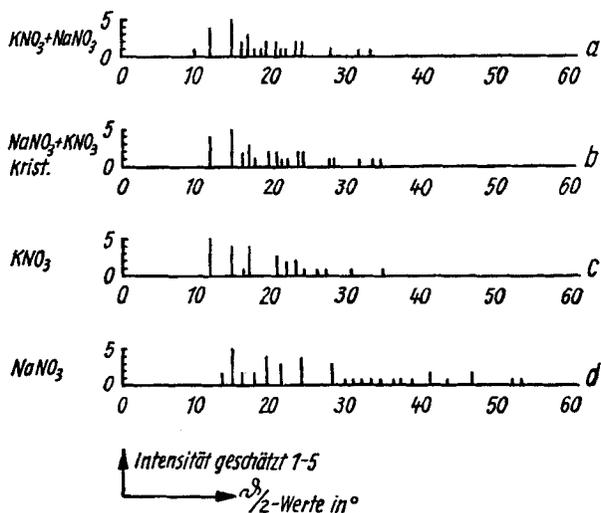


Abb. 10. DEBYE-SCHERRER-Diagramm von  $\text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$ ;  $\text{KNO}_3$ ;  $\text{NaNO}_3$

### Ergebnisse

Das Eindampfen von Mehrsalzlösungen im Temperaturgefälle führt bekanntlich bei unterschiedlicher Löslichkeit der einzelnen Komponenten zumindest zu räumlich getrennt sich abscheidenden Bodenkörpern. Diese räumlich getrennte Auskristallisation kann zur Trennung der einzelnen Salze in Mehrsalzlösungen benutzt werden. Auch geringe Verunreinigungen eines Salzes können auf diese thermische Weise entfernt werden. In dem im vorangehenden behandelten System kristallisiert aus einer  $\text{KCl}-\text{KNO}_3$ -Lösung  $\text{KCl}$  vorwiegend im kalten Teil der Küvette aus. Auf Grund der stärker ansteigenden Löslichkeit und des dadurch bedingten hohen Gehaltes an  $\text{KNO}_3$  ist es jedoch schwer, die Bodenkörper von der Mutterlauge zu trennen, ohne daß dabei  $\text{KNO}_3$  nachträglich bei geringer Abkühlung auskristallisiert. Im System  $\text{NaNO}_3-\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$  wurde eine räumlich getrennte Auskristallisation beobachtet. Beim reziproken Salzpaar  $\text{NaNO}_3 + \text{KCl} \rightleftharpoons \text{KNO}_3 + \text{NaCl}$  läßt sich aus der Lösung eine Kristallisation von  $\text{NaCl}$  im heißen Teil und von  $\text{KNO}_3$  im kalten Teil der Küvette erreichen. Das bedeutet, daß für die Herstellung von Konversionssalpeter an Stelle von zwei Arbeitsgängen bei isothermen Eindampfen nur einer beim Eindampfen im Temperaturgefälle nötig ist. Allgemein kann gefolgert

werden, daß unter Berücksichtigung der Gesetzmäßigkeiten der Wärmeübertragung die Untersuchung beliebiger Salzsysteme zu entsprechenden Ergebnissen führen dürfte.

*Berlin, Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Arbeitsstelle Mineralsalzforschung.*

Bei der Redaktion eingegangen am 13. August 1958.