

## Über das Kriechen kristallisierender Salze, 8. Mitt.:

Die kriechende Kristallisation als Methode zur Gewinnung von weitgehend gereinigten, kriechend kristallisierenden Salzen

Von

**N. Kolarow** und **G. Danailow**

Aus der Abteilung für Anorganische Chemie des Chemisch-technologischen Instituts, Sofia-Darwenitza (Bulgarien)

*(Eingegangen am 11. Mai 1965)*

Es wurde untersucht, inwieweit die kriechende Kristallisation als Methode zur Gewinnung von weitgehend gereinigten Salzen benutzt werden kann.

Angewandt auf Präparate (p. a. Merck) der kriechend kristallisierenden Salze KCl, NaCl und BaCl<sub>2</sub> zeigte sich, daß diese Salze in einem noch reineren Zustand erhalten werden können, als dies im Garantieschein angezeigt ist.

The creeping crystallisation was investigated as a method for the preparation of very pure salts. Applied for the creepingly crystallizing salts KCl, NaCl and BaCl<sub>2</sub> (p. a. Merck) it is shown that these salts can be obtained in a purer state than is indicated in the guaranty.

In einer früheren Arbeit<sup>1</sup> hat einer von uns gezeigt, daß die Verteilung der Verunreinigungen nach der Steighöhe bei der kriechenden Kristallisation in der Weise geschieht, daß die die Kristallkruste bildenden Kristalle mehr verunreinigt sind als die auf dem Gefäßboden ausgeschiedenen; es wurde auch festgestellt, daß die Verunreinigung mit der Steighöhe größer wird.

Weiter hat auch einer von uns<sup>2</sup> gezeigt, daß bei sonst gleichen Bedingungen, die auf dem Gefäßboden ausgeschiedenen Kristalle viel mehr verunreinigt sind, wenn das Salz ohne zu kriechen auskristallisiert, als diese Kristalle bei kriechender Kristallisation. Diese Untersuchungen wurden durchgeführt bei relativ hohem Gehalt an Verunreinigung in dem

<sup>1</sup> N. Kolarow und R. Dobrewa, Mh. Chem. **93**, 851 (1962).

<sup>2</sup> N. Kolarow und Z. Bontschewa, Mh. Chem. **94**, 599 (1963).

Ausgangs-Grundsatz, welches einer kriechenden Kristallisation unterworfen wurde.

Es war nun von Interesse zu untersuchen, ob die experimentell festgestellte Gesetzmäßigkeit auch in den Fällen gültig ist, wenn die verunreinigende Salzmenge von der Größenordnung von Hunderteln und Tausendeln eines Prozentes ist. Dabei konnte klar und eindeutig gezeigt werden, inwieweit die kriechende Kristallisation zweckmäßigerweise als Methode zur Gewinnung von weitgehend gereinigten Salzen benutzt werden kann.

Als Ausgangssalze benutzten wir die kriechend kristallisierenden Salze KCl, NaCl und BaCl<sub>2</sub> (Merck-Darmstadt, p. a. mit Garantieschein).

Aus diesen Salzen bereiteten wir mit bidestilliertem Wasser, je 200 ml, bei 20°C gesättigte Lösungen. Die 1000-ml-Jenaer-Bechergläser, in denen wir diese Lösungen kriechend auskristallisieren ließen, waren zuvor mit heißer Bichromatmischung gewaschen und mit Wasserdampf 20 Min. lang ausgedämpft worden.

Während der kriechenden Kristallisation wurde sorgfältig darauf geachtet, daß keine Staubteilchen aus der Luft in die Lösung gelangen konnten. Die kriechende Kristallisation dauerte bis zu völligem Verdampfen des Wassers etwa zwei Monate. Als die letzten Mengen des Lösungsmittels verdampft waren, wurde mittels eines geeigneten dünn gespitzten Glasstabs und eines Porzellanlöffels die Kristallkruste sorgfältig beseitigt. Dann wurden auch die auf dem Gefäßboden ausgeschiedenen Kristalle herausgenommen.

Als Verunreinigungen fanden wir bei KCl und NaCl: SO<sub>4</sub>, Ba und Fe, bei BaCl<sub>2</sub> Fe und NO<sub>3</sub>. Mit Rücksicht auf die gestellte Aufgabe bestimmten wir den Gehalt dieser verunreinigenden Ionen in dem Ausgangssalz, in der Kristallkruste und in den auf dem Gefäßboden ausgeschiedenen Kristallen. Zwecks eindeutiger Schätzung der Verunreinigungen benutzten wir die von der Firma E. Merck<sup>3</sup> verwendeten Methoden zur Prüfung der Reinheit der von dieser Firma erzeugten Reagentien.

In dem Garantieschein des KCl ist die obere Grenze des Gehalts an SO<sub>4</sub> mit 0,003% angegeben. Bei unseren Versuchen aber ergaben die von uns benutzten KCl-Lösungen eine so geringe BaSO<sub>4</sub>-Trübung, daß wir berechtigt waren anzunehmen, daß der SO<sub>4</sub>-Gehalt im Salz niedriger ist als oben angegeben. Außerdem ergaben die aus den auf dem Gefäßboden ausgeschiedenen Kristalle bereiteten Lösungen überhaupt keine BaSO<sub>4</sub>-Trübung, während die aus der Kristallkruste eine Trübung zeigten, die um eine Stufe stärker war als die Trübung bei der Lösung des Ausgangssalzes.

Um wenigstens eine qualitative Schätzung des SO<sub>4</sub>-Gehalts in den drei untersuchten Salzen machen zu können, erhöhten wir in allen Fällen die Konzentration auf das Dreifache und verglichen die BaSO<sub>4</sub>-Trübung mit

<sup>3</sup> E. Merck, Prüfung der chemischen Reagentien auf Reinheit (Darmstadt, 1939) 64, 262, 416.

der Trübung einer Reihe von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Standardlösungen, die wir aus einer Ausgangslösung dieses Salzes bereiteten, indem wir diese ein-, zwei-, drei- und mehrere Male verdünnten.

So erwies sich, daß der  $\text{SO}_4$ -Gehalt in dem Ausgangs-KCl von der Größenordnung 0,001%, in den auf dem Gefäßboden ausgeschiedenen Kristallen unter 0,0004%, während er in den Kristallen der Kristallkruste von der Größenordnung 0,0015% war.

Ähnlich war bei KCl die Lage mit der Ba-Verunreinigung. Im Garantieschein ist dieser Gehalt als höchstens 0,001% angegeben. Unsere Versuche zeigten, daß er im Ausgangssalz unter 0,001% liegt, in den auf dem Gefäßboden ausgeschiedenen Kristallen war er nicht erkennbar (die Lösung bleibt klar), während in den Kristallen der Kristallkruste dieser Gehalt um eine Stufe höher liegt als im Ausgangssalz.

Was die Fe-Verunreinigung betrifft (in dem Garantieschein mit 0,0003% angegeben), zeigten unsere Versuche, daß sie im Ausgangs-KCl 0,0003% ist, in den Kristallen auf dem Gefäßboden unter 0,0001%, während sie in den Kristallen der Kristallkruste einen höheren Gehalt zeigte als im Ausgangssalz.

Bei NaCl folgte die Verteilung der von uns untersuchten Verunreinigungen demselben Gang wie beim KCl. Auch hier nahmen wir die Lösungen der untersuchten Salze in einem konzentrierteren, aber in allen Fällen gleichem Zustand, um eine beiläufige Schätzung machen zu können.

Die Ergebnisse sind in Tab. 1 dargestellt.

Tabelle 1. Ergebnisse mit NaCl\*

Art der Verunreinigung	Prozent		
	in den Ausgangs-Kristallen	in den Kristallen auf dem Gefäßboden	in den Kristallen aus der Kristallkruste
$\text{SO}_4$	> 0,002	nicht erkennbar	< 0,002
Ba	> 0,001	nicht erkennbar	< 0,001
Fe	0,0003	0,0001	< 0,0003

Die Ergebnisse beim  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  sind in Tab. 2 wiedergegeben.

Tabelle 2. Ergebnisse mit  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ \*

Art der Verunreinigung	Prozent		
	in den Ausgangs-Kristallen	in den Kristallen auf dem Gefäßboden	in den Kristallen aus der Kristallkruste
Fe	0,0001	0,00004	< 0,0001
$\text{NO}_3$ und $\text{ClO}_3$	0,002	> 0,002	< 0,002

\* In den Tabellen sowie im Text sind die Verunreinigungen wie in der Lit.<sup>3</sup> bezeichnet worden; selbstverständlich entspricht dies den Ionen und nicht elektroneutralen Atomgruppen oder Atomen.

Wie ersichtlich, sind auch hier die Verunreinigungen in analoger Weise verteilt, wie beim KCl und NaCl.

Zusammenfassend folgt aus den erhaltenen Ergebnissen, die mit früheren Angaben<sup>2</sup> in Übereinstimmung stehen, daß, wenn die auf dem Gefäßboden ausgeschiedenen Kristalle einer zweiten, dritten und mehrmaligen kriechenden Kristallisation unterworfen werden, man die entsprechenden Salze in einem immer reineren Zustand erhalten könnte. Dies spricht dafür, daß die kriechende Kristallisation sich als eine sehr geeignete Methode zur Gewinnung von weitgehend gereinigten, kriechend kristallisierenden Salzen erweist.