

Über das Kriechen kristallisierender Salze, 9. Mitt.:
Die Darstellung von KClO_3 , KBr , $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und
 $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in besonders reinem Zustand

Von

N. Kolarow und R. Dobrewa

Aus der Abteilung für anorganische Chemie des Chemisch-technologischen
Instituts, Sofia-Darwenitzza (Bulgarien)

(Eingegangen am 26. März 1966)

Neue experimentelle Daten werden angegeben, die eindeutig bestätigen, daß die kriechende Kristallisation als Methode zur weitgehenden Reinigung von Salzen verwendet werden kann.

Angewandt bei KClO_3 , KBr , $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ mit Reinheitsgrad „zur Analyse mit Garantieschein“ (Schering-Kahlbaum, Deutschland), zeigte sich, daß die auf dem Gefäßboden ausgeschiedenen Kristalle in reinerem Zustand erhalten werden, als im Garantieschein angegeben ist.

The present paper offers new experimental data, which unambiguously confirm that creeping crystallisation can be used as a method for obtaining very pure salts.

Applied to KClO_3 , KBr , $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, with a purification grade „zur Analyse mit Garantieschein“ (Schering-Kahlbaum, W. Germany) this method has shown that the crystals, obtained on the bottom of the vessel, are more pure than has been pointed out in the certificate.

In einer früheren Arbeit¹ hat der eine von uns gezeigt, daß Kaliumchlorid, Natriumchlorid und Bariumchlorid mit Reinheitsgrad „zur Analyse mit Garantieschein“ von der Firma Merck, Darmstadt (Deutschland) mittels kriechender Kristallisation in noch reinerem Zustand erhalten werden können, als im Garantieschein angegeben ist. Dadurch wurde festgestellt, daß diese Methode zur weitgehenden Reinigung von kriechend kristallisierenden Salzen verwendet werden kann.

¹ N. Kolarow und G. Danailow, Mh. Chem. **96**, 1308 (1965).

Wir stellten uns nun als Aufgabe, den Bereich dieser Methode zu erweitern, d. h. zu zeigen, inwieweit sie auch auf andere Salze mit Reinheitsgrad „zur Analyse mit Garantieschein“ angewandt werden kann und außerdem die Verminderung der Verunreinigung der Kristalle des Gefäßbodens bei zweimaliger kriechender Kristallisation mit der Verminderung derselben Verunreinigung derselben Kristalle bei zweimaliger nicht-kriechender, isotherm durchgeführter Kristallisation zu vergleichen. Übrigens wurde ein solcher Vergleich schon früher gemacht², wobei sich zeigte, daß die kriechende Kristallisation alle Vorteile als Methode zur weitgehenden Reinigung von kriechend kristallisierbaren Salzen hat.

Als Ausgangsmaterial benutzten wir KClO_3 , KBr , $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ von der Firma Schering-Kahlbaum (Deutschland) mit Garantieschein. Aus diesen Salzen bereiteten wir je 150 ml bei 20° C gesättigte Lösungen in bidestilliertem Wasser (aus einem Jenaerglas-destillator). Die 600 ml Jenaer Bechergläser, in denen wir die Lösungen auskristallisieren ließen, wurden zuvor mit heißer Bichromatmischung gewaschen und dann mit Wasserdampf ausgedämpft.

Während der kriechenden Kristallisation wurden alle Maßnahmen ergriffen, daß kein Staub aus der Luft in die Lösung gelangte. Die Kristallisation dauerte bis zum völligen Verdampfen des Wassers, etwa 6 Wochen. Als die letzten Spuren des Wassers verdampft waren, wurde die Kristallkruste sorgfältig mittels eines an einem Ende platt gedrückten Glasstabs abgekratzt. Danach wurden die auf dem Gefäßboden ausgeschiedenen Kristalle entnommen. Die Kristallmassen wurden in sorgfältig gereinigten Wägegläschen aufbewahrt.

Unter den im Garantieschein angegebenen Verunreinigungen wählten wir bei KClO_3 — Cl^- und BrO_3^- , bei KBr — SO_4^{2-} und Ba^{2+} , bei $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — Fe und Ni und bei $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ — Cl^- und SO_4^{2-} .

Der Eindeutigkeit wegen wurden zur Prüfung auf Verunreinigung die von der Firma Schering-Kahlbaum benutzten Methoden³ zur Reinheitsprüfung ihrer Reagentien benutzt.

Im Garantieschein des KClO_3 wird angegeben, daß sein Cl^- -Gehalt von der Größenordnung 0,0005% ist; unsere Bestimmungen bestätigten dies. Der Cl^- -Gehalt der auf dem Gefäßboden ausgeschiedenen Kristalle war 0,0002%, während die Kristalle aus der Kristallkruste 0,0006% enthielten. Der BrO_3^- -Gehalt wird zu 0,005% angegeben; unsere Untersuchungen haben dies bestätigt. Der BrO_3^- -Gehalt in den auf dem Gefäßboden ausgeschiedenen Kristallen betrug 0,002%, während die Kristalle der Kruste 0,0064% enthielten.

Aus den auf dem Gefäßboden abgeschiedenen Kristallen bereiteten wir aufs neue je 60 ml bei 20° C gesättigte Lösungen und ließen sie unter den

² N. Kolarow und Z. Bontschewa, *Mh. Chem.* **94**, 603 (1963).

³ Schering AG, Die Kahlbaum Präparate 35, 118, 122, 164 (1938).

oben beschriebenen Bedingungen zum zweitenmal kriechend auskristallisieren bis zum völligen Verdunsten des Wassers. Die Analysen zeigten, daß die auf dem Gefäßboden ausgeschiedenen Kristalle in noch weitergehend gereinigtem Zustand erscheinen.

In Tab. 1 sind diese Ergebnisse zusammengestellt worden.

Tabelle 1. KClO_3

Art der Verunreinigung	Prozent		
	in den Ausgangskristallen	in den Kristallen auf dem Gefäßboden	in den Kristallen der Kristallkruste
Erste kriechende Kristallisation			
Cl^-	0,0005	0,0002	0,0006
BrO_3^-	0,005	0,002	0,0064
Zweite kriechende Kristallisation			
Cl^-	0,0002	nicht nachweisbar	> 0,0002
BrO_3^-	0,002	kaum nachweisbar	> 0,002

Bei KBr , $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ steigt die Menge der von uns untersuchten Verunreinigungen in der Reihenfolge: Kristalle auf dem Gefäßboden \rightarrow Ausgangskristalle \rightarrow Kristalle der Kristallkruste, wie beim KClO_3 . Dabei hatten wir bei KBr nur bei der ersten kriechenden Kristallisation die Möglichkeit, Kristalle aus der Kristallkruste auf einer Höhe von 5,5 cm und 16 cm zu entnehmen. Auch dieses Salz sowie $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ unterzogen wir, ähnlich wie beim KClO_3 , einer zweiten kriechenden Kristallisation.

Die Ergebnisse sind für KBr in Tab. 2, für $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in Tab. 3 und für $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in Tab. 4 wiedergegeben.

Tabelle 2. KBr

Art der Verunreinigung	Prozent		
	in den Ausgangskristallen	in den Kristallen auf dem Gefäßboden	in den Kristallen der Kristallkruste
Erste kriechende Kristallisation			
SO_4^{2-}	0,004	0,001	0,006 (5,5 cm) 0,010 (16 cm)
Ba^{2+}	0,002	0,001	0,004 (5,5 cm) 0,006 (16 cm)
Zweite kriechende Kristallisation			
SO_4^{2-}	0,001	0,0005	> 0,001
Ba^{2+}	0,001	0,0003	> 0,001

Die Kristalle der Kristallkruste wurden, falls in den Tabellen nicht anders angegeben, in einer Höhe von etwa 6 cm abgekratzt.

Dann haben wir Untersuchungen über die Reinigung der auf dem Gefäßboden ausgeschiedenen Kristalle mittels kriechender und nicht-kriechender, isotherm durchgeführter Kristallisation unternommen. Dazu benutzten wir KBr „zur Analyse mit Garantieschein“ der Firma Schering-Kahlbaum (Deutschland).

Tabelle 3. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Art der Verunreinigung	Prozent		
	in den Ausgangskristallen	in den Kristallen auf dem Gefäßboden	in den Kristallen der Kristallkruste
Fe	0,01	0,006	0,014
Ni	0,01	0,006	0,014

Tabelle 4. $\text{Na}\cdot\text{NH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Art der Verunreinigung	Prozent		
	in den Ausgangskristallen	in den Kristallen auf dem Gefäßboden	in den Kristallen der Kristallkruste
Erste kriechende Kristallisation			
Cl^-	0,001	0,0006	> 0,002
SO_4^{2-}	0,004	0,002	0,006
Zweite kriechende Kristallisation			
Cl^-	0,0006	0,0001	> 0,0006
SO_4^{2-}	0,002	0,0005	> 0,002

In zwei 600 ml Jenaer Bechergläsern bereiteten wir je 150 ml bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösungen des oben erwähnten Salzes. Um die kriechende Kristallisation in einem der Gläser zu verhindern, beschmierten wir die innere Wand dieses Glases, unmittelbar über der Lösungsoberfläche, mit einer dünnen Schicht von Paraffinum liquidum, das keine Sulfat- bzw. Bariumionen enthielt. Beide Lösungen ließen wir bis auf 10 ml gesättigte Lösung frei verdunsten.

Nachdem die Mutterlauge abpipettiert wurde, haben wir den SO_4^{2-} - bzw. Ba^{2+} -Gehalt in den auf dem Gefäßboden ausgeschiedenen Kristallen bestimmt, die zuvor sorgfältig auf Filterpapier (zur quantitativen Analyse) abgetrocknet wurden.

Aus den auf dem Gefäßboden ausgeschiedenen Kristallen bereiteten wir dann je 50 ml bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösungen, die wir unter denselben Bedingungen bis auf 10 ml gesättigter Lösung verdunsten ließen. Auch hier wurde die innere Wand des entsprechenden Glases mit einer dünnen Schicht Paraffinum liquidum bestrichen.

Nachdem die Mutterlauge abpipettiert wurde, bestimmten wir den SO_4^{2-} - bzw. Ba^{2+} -Gehalt in den auf dem Gefäßboden ausgeschiedenen Kristallen.

Die Ergebnisse sind in der Tabelle 5 wiedergegeben.

Tabelle 5. KBr

Art der Verunreinigung	Prozent		Prozent	
	in den Ausgangskristallen	in den Kristallen auf dem Gefäßboden	in den Ausgangskristallen	in den Kristallen auf dem Gefäßboden
	Erste kriechende Kristallisation		Erste nichtkriechende Kristallisation	
SO_4^{2-}	0,004	0,001	0,004	$\approx 0,004$
Ba^{2+}	0,002	0,001	0,002	0,002
	Zweite kriechende Kristallisation		Zweite nichtkriechende Kristallisation	
SO_4^{2-}	0,001	0,0005	$\approx 0,004$	0,003
Ba^{2+}	0,001	0,0003	0,002	$\approx 0,002$

Sie zeigen in Übereinstimmung mit früheren Ergebnissen², daß bei kriechender Kristallisation die Verunreinigung vollkommener abgetrennt wird als bei nichtkriechender, isotherm durchgeführter Kristallisation.

Zusammenfassend folgt aus den neuen Ergebnissen — in Einklang mit den Daten aus den früheren Arbeiten^{1, 2, 4} —, daß auch bei den Salzen KClO_3 , KBr , $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ mit dem Reinheitsgrad „zur Analyse mit Garantieschein“ (Schering-Kahlbaum) die Verteilung der Verunreinigung in der Reihenfolge: Kristalle auf dem Gefäßboden \rightarrow Ausgangskristalle \rightarrow Kristalle der Kristallkruste in derselben Weise wie bei KCl , NaCl und $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit Reinheitsgrad „zur Analyse mit Garantieschein“ (Merck, Darmstadt, Deutschland), erfolgt.

Diese Daten sprechen eindeutig dafür, daß, wenn die kriechende Kristallisation mehrmals wiederholt wird, die von uns untersuchten Salze — speziell die Kristalle auf dem Gefäßboden — in entsprechend reinerem Zustand erhalten werden als im Garantieschein angegeben ist. Die in dieser Weise im vorliegenden Beitrag dargelegten Ergebnisse unterstützen und befestigen die Überzeugung, daß die kriechende Kristallisation sich als eine sehr geeignete Methode zur Darstellung von weitgehend gereinigten Salzen erwiesen hat.

Berichtigung. Im Beitrag „Über das Kriechen kristallisierender Salze“, 8. Mitt.: Mh. Chem. **96**, 1308 (1965) müssen (S. 1310) die Zeichen für „größer als“ und „kleiner als“ in Tab. 1, Kolonne 2 und 4 und Tab. 2, Kolonne 3 und 4 umgekehrt werden.

⁴ N. Kolarow und R. Dobrewa, Mh. Chem. **93**, 851 (1962).