

Entwässerung von Kristallhydraten als Verfahren zur Reinigung von Salzen, 1. Mitt.:

Entwässerung von $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ durch organische Lösungsmittel mit Entwässerungswirkung

Von

N. Kolarow und M. Manewa

Aus der Abteilung für Anorganische Chemie
des Chemisch-technologischen Instituts, Sofia-Därwenitza, Bulgarien

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 2. Juli 1970)

Mit Hilfe der IR-Spektren wurde die Kinetik des Entwässerungsprozesses von $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ bei Einwirkung verschiedener organischer Lösungsmittel und die Änderung hinzugefügter Verunreinigungen im Salz untersucht. Es wurde festgestellt, daß einerseits der Entwässerungsprozeß je nach Lösungsmittel mit unterschiedlicher Geschwindigkeit verläuft und andererseits, daß eine Korrelation zwischen dem genannten Prozeß und der Reinigung des Salzes vorliegt.

Die Untersuchungen haben auch gezeigt, daß bei der Wahl eines geeigneten Verhältnisses zwischen dem Kristallhydrat und dem Entwässerungsmittel auch die Löslichkeit der betreffenden Verunreinigung in letzterem zu berücksichtigen ist.

Rühren und die Temperatur sind nicht von wesentlicher Bedeutung für die Reinigung.

Purification of Salts by Dehydration of Crystal Hydrates I: Dehydration of $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ by Means of Organic Solvents as Dehydrators

Infra-red spectroscopy was employed in studying the kinetics of the dehydration process of $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ using organic solvents as dehydrators, determining simultaneously the impurities in the crystalline mass. It was found, on the one hand, that the dehydration process displays a different rate with the various solvents and, on the other, an obvious correlation between this process and the observed purification of the crystalline mass.

The investigation showed also that when choosing a relevant ratio between the crystalline hydrate and the dehydrator, one should take into consideration the solubility of the respective impurity. Stirring and the temperature have no effect upon the effectivity of purification.

Wie bekannt, lassen sich die Kristallhydrate von Salzen entwässern, indem sie dazu unter Bedingungen, unter denen sie nicht mehr thermodynamisch beständig sind, versetzt werden, indem entweder die Temperatur ihrer Umgebung über die Entwässerungstemperatur in der gesättigten Lösung erhöht wird, oder aber, indem sie in eine Umgebung mit niedrigerem Druck des Wasserdampfes, als ihr Gleichgewicht unter den gegebenen Bedingungen verlangt, gebracht werden, oder indem sie mit verschiedenen entwässernden Agentien behandelt werden. Bei diesem Prozeß, bei dem gegebenenfalls — aber nicht immer — eine Änderung des Kristallgitters eintreten kann, können jedoch mit den Wassermolekülen auch Verunreinigungen entzogen werden, so daß ein wesentlich reineres Produkt entsteht. Daher schien es uns von Interesse, die Änderung der Verunreinigungen in einem gegebenen Kristallhydrat bei dessen isothermer Entwässerung, z. B. unter der Wirkung organischer Lösungsmittel, mit dem Ziel zu verfolgen, diesen Prozeß als ein Verfahren für die Gewinnung von Salzen größeren Reinheitsgrades auszunutzen. Es ist zu erwarten, daß dabei die Versuchsbedingungen, der Aufbau des Kristallhydrates selbst, dessen Löslichkeit, die Natur der Verunreinigungen und eine Reihe sonstiger Faktoren Einfluß haben.

Im vorliegenden Beitrag untersuchten wir am Beispiel des $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, ob Beziehungen zwischen dem Entwässerungsprozeß unter der Wirkung organischer Lösungsmittel und der Art und Menge der Verunreinigungen vorliegen, und — wenn diese nachzuweisen sind — einige Faktoren, die sich darauf auswirken.

Wir haben mit $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ p. a. Merck gearbeitet. Die künstlichen Verunreinigungen wurden so gewählt, daß sie keine Mischkristalle oder chemische Verbindung mit ihm bilden, nämlich NaCl , NaBr , NaJ . Ihre Konzentration drücken wir in Gewichtsprozenten, bez. auf Na_2SO_4 , aus. Als Entwässerungsmittel wurden CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, Isopropylalkohol, Aceton (wasserfrei, p. a.) verwendet.

Das als Ausgangsprodukt dienende, künstlich verunreinigte $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ stellten wir durch isotherme Kristallisation bei $22^\circ \text{C} \pm 0,5^\circ \text{C}$ in einem Ultrathermostat her, und den Entwässerungsprozeß führten wir in einem Jodzahl-Kolben bei 22°C (Thermostat) ohne Rühren durch. Das entwässerte Salz wurde unter Vak. abfiltriert, in einer Trocknungsanlage innerhalb 3 Stdn. bei 120°C getrocknet und in einer Probe der Gehalt an Beimischung ermittelt (nephelometrisch¹ mit dem photoelektrischen Kolorimeter-Nephelometer FEK-56).

Wir untersuchten die Kinetik des Entwässerungsprozesses unter den Versuchsbedingungen sowie den Reinigungseffekt des Kristallsystems; das günstigste Verhältnis, in dem das Kristallhydrat und das Entwässerungsmittel gewählt werden sollten; hierher gehörte auch eine

¹ D. F. Boltz. Colorimetric Determination of Nonmetals, Interscience, New York-London, 1958, S. 179.

Prüfung, ob Faktoren vorliegen, die sich eventuell auf dieses Verhältnis auswirken; den Einfluß der Temperatur auf den Entwässerungsprozeß; den Einfluß des Rührens; den Reinigungseffekt durch Gegenüberstellung des durch Entwässerung von $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ mittels

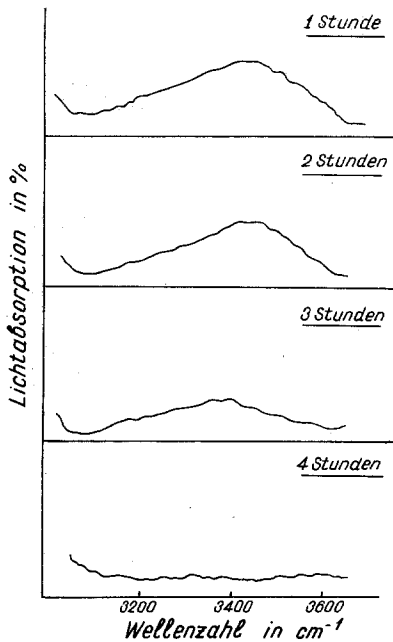


Abb. 1

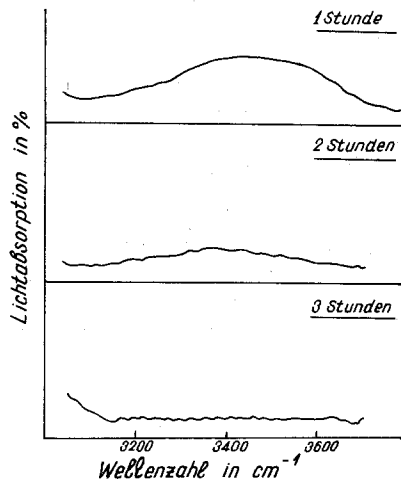


Abb. 2

organischer Lösungsmittel erzielten Effekte mit dem Effekt beim Umkristallisieren aus wäßriger Lösung.

Wir benutzten als Maß des Reinigungsprozesses den sog. „Reinigungskoeffizienten“, der von uns mit „ W “ bezeichnet wurde; er bedeutet das Verhältnis des Prozentgehalts der Verunreinigungen im Ausgangsalz zu dem des gereinigten Salzes².

Die Entwässerung von $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ durch organische Lösungsmittel wie CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ und CH_3COCH_3 verläuft nach *Quist*³ direkt ohne Zwischenprodukte bis zum wasserfreien Salz; daher schien es uns angebracht, die Kinetik dieses Entwässerungsprozesses der Gehaltsänderung der Verunreinigungen im entwässerten Produkt gegenüberzustellen.

² Г. И. Горщевин, Н. С. Димитриева. Труды ИРЕА **26**, 348 (1964); Chem. Abstr. **60**, 13 932 b (1964).

³ W. Quist, Acta Acad. Aboensis Math. Phys. **7**, 15, 45 (1933).

Die Kinetik verfolgten wir mit Hilfe der IR-Spektroskopie, indem wir in gleichen Zeitabschnitten die IR-Spektren aufnahmen in einem Bereich, in dem nach Literaturangaben^{4, 5} das Kristallwasser sein charakteristisches Maximum zeigt, nämlich zwischen 3000 und 3700 cm^{-1} . Für jede Einzelprobe wurde auch die Verunreinigung bestimmt. Bei allen

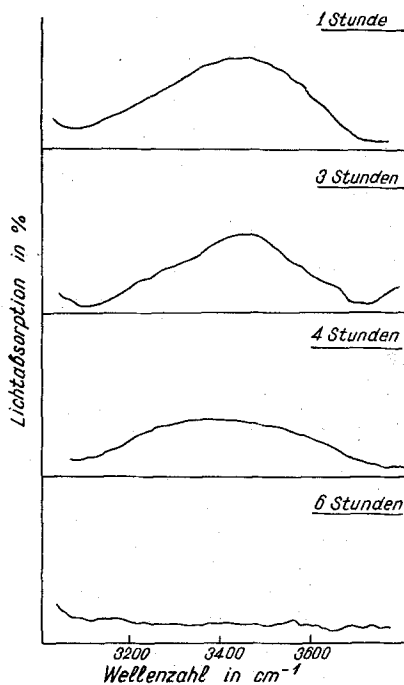


Abb. 3

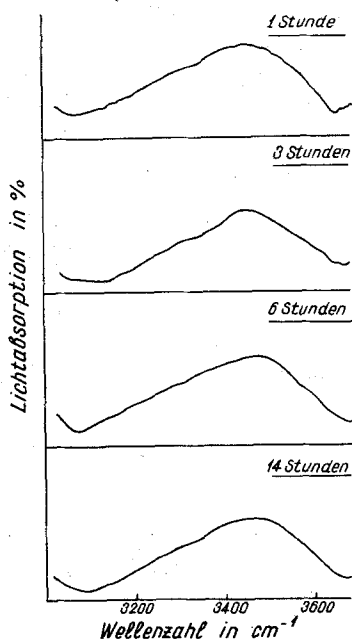


Abb. 4

Versuchen ging man von 3 g Salz in 50 cm^3 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ aus. Das Ausgangskristallhydrat enthielt 0,4425% NaCl. Die IR-Spektren für verschiedene Expositionszeiten bei CH_3OH als Entwässerungsmittel sind in der Abb. 1 wiedergegeben, für $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ in Abb. 2, für Aceton in Abb. 3, für Isopropylalkohol in Abb. 4; den Zusammenhang des Reinigungskoeffizienten mit der Zeit zeigt Tab. 1.

Aus den IR-Spektren geht hervor, daß der Entwässerungsprozeß mit den verschiedenen Entwässerungsmitteln mit unterschiedlicher Geschwindigkeit verläuft, indem er beim CH_3OH für seinen vollständigen Verlauf 3—4 Std. braucht, beim $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 2—3 Std., beim CH_3COCH_3

⁴ K. Nakanishi, IR Spectra of Organic Compounds, Holden-Day, San Francisco 1962, S.

⁵ К. Лаунсон. Инфракрасные спект. поглощение неорганических в-тв, Мир, Москва, 150 (1966):

5—6 Stdn.; beim C_3H_7OH zeigt die Probe unter unseren Versuchsbedingungen auch nach 14 Stdn. noch Anwesenheit von Kristallwasser. Andererseits weisen die Angaben aus Tab. 1 darauf hin, daß die Verunreinigung im Verlauf des Entwässerungsprozesses erst stetig abnimmt, dann praktisch konstant bleibt. Bei der Gegenüberstellung beider Daten kommen gegenseitige Beziehungen zwischen dem Entwässerungsprozeß und der Verunreinigung der entsprechenden Kristallmasse zum Vorschein, d. h. der erste Prozeß bedingt den Ablauf des zweiten.

Tabelle 1

Anfänglicher Anteil der Verunreinigung im $Na_2SO_4 \cdot 10 H_2O = 0,4425\%$ NaCl								
Entwässerungsmittel								
Entwäs- serungs- dauer, Stdn.	CH_3OH		C_2H_5OH		CH_3COCH_3		C_3H_7OH	
	Verun- reinigung in %	<i>W</i>	Verun- reinigung in %	<i>W</i>	Verun- reinigung in %	<i>W</i>	Verun- reinigung in %	<i>W</i>
1	0,0098	47,2	0,0148	30,1	0,0244	18,1	0,0293	15,1
2	0,0069	64,1	0,0077	60,4	0,0182	42,1	0,0223	19,8
3	0,0057	77,6	0,0071	62,3	0,0154	28,9	0,0188	23,5
4	0,0054	78,6	0,0068	63,1	0,0128	34,5	0,0164	26,4
6	0,0053	79,1	0,0069	63,5	0,0126	35,1	0,0157	28,2
10	0,0056	78,8	0,0062	62,9	0,0123	35,9	0,0138	31,9
14	0,0049	79,4	0,0063	62,8	0,0122	35,8	0,0131	33,5

Weiterhin studierten wir, was für ein Verhältnis zwischen der Menge des Kristallhydrats und des Entwässerungsmittels den besten Reinigungswirkungsgrad ergibt, und darüber hinaus, ob dieses Verhältnis von irgendwelchen Faktoren abhängig ist. Für das Paar $Na_2SO_4 \cdot 10 H_2O/NaCl$ wurden die Versuche bei C_2H_5OH innerhalb von 3 Stdn. mit 3,15 g Salz durchgeführt. Die Versuchsergebnisse sind in der Tab. 2 angeführt.

Tabelle 2

Anfänglicher Verunreinigungsanteil im $Na_2SO_4 \cdot 10 H_2O = 0,4425\%$ NaCl	
C_2H_5OH -Menge, ml	Verunreinigungsanteil im wasserfr. Salz, %
6	0,0156
12	0,0143
25	0,0071
50	0,0072

Tab. 2 läßt erkennen, daß bei einem bestimmten Verhältnis zwischen Kristallhydrat und Entwässerungsmittel eine Optimalreinigung erzielbar

ist, und außerdem wird aus den Parametern unseres Versuchs ersichtlich, daß (bei einer Verunreinigung von 0,4425% NaCl im $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$) die Menge des Entwässerungsmittels wenigstens 25 ml betragen soll.

In dieser Beziehung wurde eine weitere Versuchsreihe angestellt, bei der sowohl die Verunreinigungsmenge im Ausgangsprodukt $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ (immer wurden 3,15 g angewendet) als auch die des Entwässerungsmittels variiert wurde (Tab. 3). Diese Tabelle zeigt, daß mit steigender Verunreinigung im Ausgangskristallhydrat ein Verhältnis zwischen dem Kristallhydrat und Entwässerungsmittel zu wählen ist, bei dem die beste Reinigung bei der Entwässerung erreicht wird, und daß dieses Verhältnis in engstem Zusammenhang mit der Verunreinigungsmenge im Ausgangskristallhydrat steht.

Tabelle 3

Verunrei- igungsgehalt im $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot$ $10 \text{H}_2\text{O}$, %	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ -Menge in ml			
	25 % d. Verunrei- nigung im entwässerten Na_2SO_4	50 % d. Verunrei- nigung im entwässerten Na_2SO_4	120 % d. Verunrei- nigung im entwässerten Na_2SO_4	140 % d. Verunrei- nigung im entwässerten Na_2SO_4
3,1272	0,1921	0,1732	0,1102	0,0410
2,4324	0,1762	0,1043	0,0318	0,0316
1,1432	0,0863	0,0149	0,1480	0,0150

Dies läßt sich so erklären, daß in unserem Fall die Löslichkeit der Verunreinigung im jeweiligen Lösungsmittel unter den gegebenen Bedingungen von Bedeutung ist. Das Lösungsmittel muß in genügender Menge vorliegen, damit die Verunreinigung praktisch vollständig darin aufgelöst wird.

Es war von Interesse nachzuprüfen, ob die Temperatur, bei der der Entwässerungsprozeß verläuft, sich auf den Reinigungseffekt von $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ unter sonst gleichen Bedingungen auswirkt. Zu diesem Zwecke wurde eine Reihe von Versuchen mit den Paaren $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}/\text{NaCl}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}/\text{NaBr}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}/\text{NaJ}$ mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ als Entwässerungsmittel bei drei unterschiedlichen Temperaturen: 10° C, 20° C, 40° C durchgeführt. Zwei davon liegen unter der Übergangstemperatur von $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, die dritte über ihr. Die Versuchsergebnisse sind in der Abb. 5 wiedergegeben. Daraus ist zu sehen, daß der Temperatureinfluß in diesem Falle recht gering, jedoch positiv ist. Wahrscheinlich ist er darauf zurückzuführen, daß die Adsorption der verunreinigenden Ionen an dem erhaltenen entwässerten Produkt mit steigender Temperatur abnimmt.

Ferner wurde der Einfluß des Rührens auf den Reinigungseffekt untersucht. Dazu wurden zwei Versuchsreihen mit und ohne Rühren innerhalb von 3 Stdn. (C_2H_5OH als Entwässerungsmittel) durchgeführt (Tab. 4).

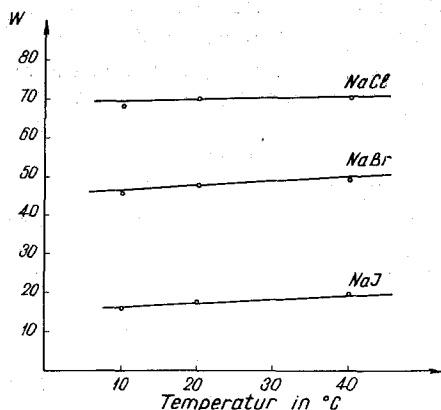


Abb. 5

Wie daraus zu ersehen ist, übt das Rühren keinen wesentlichen Einfluß auf den zu untersuchenden Prozeß aus. Dies war zu erwarten, weil die Entwässerung der Kristallhydrate in weitestem Sinne als eine thermochemische Reaktion anzusehen ist, bei der das Rühren belanglos ist⁶.

Tabelle 4

Verunreinigung	% Gehalt der Verunreinigung im Kristallhydrat	% d. Verunreinigung im entwässerten Na_2SO_4	
		ohne Rühren	mit Rühren
NaCl	0,6630	0,0097	0,0091
NaBr	0,6249	0,0143	0,0139

Nachdem unbestreitbar der Reinigungseffekt als Begleiterscheinung der Entwässerung der Kristallhydrate durch organische Lösungsmittel festgestellt worden war, lag der Gedanke nahe, ihn dem Reinigungseffekt durch Umkristallisieren derselben Hydrate gegenüberzustellen. Eine derartige Gegenüberstellung könnte die Vorzüge des Entwässerungsprozesses der Kristallhydrate durch organische Lösungsmittel am besten veranschaulichen und damit auch eine Anregung für dessen näheres

⁶ K. Haußfe, Реакции в твердых телах и на поверхности, Мир, Москва, 82 (1962).

Studium geben. Deshalb stellten wir eine Versuchsreihe mit dem Paar $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}/\text{NaCl}$ bei unterschiedlichem Gehalt an Verunreinigungen im Ausgangskristallhydrat an, indem wir einen Teil davon mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ unter Berücksichtigung der in Abb. 5 gezeigten Ergebnisse entwässerten, und einen weiteren Teil der Umkristallisierung unter Rühren und Herabsetzung der Temperatur der gesätt. $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ -Lösung von $32,4^\circ \text{C}$ auf 22°C in einem Wasserthermostat unterzogen (Tab. 5).

Tabelle 5

% der Verunreinigung im Kristall	Reinigung dch. Entwässerung		Reinigung dch. Umkristall.	
	% d. Verunrein. im entwässert. Produkt	<i>W</i>	% d. Verunreinig. im umkristallis. Produkt	<i>W</i>
2,4324	0,0318	76,5	0,1974	12,3
0,3840	0,0068	57,0	0,0317	12,1

Wie Tab. 5 erkennen läßt, ist der Reinigungseffekt durch Entwässerung mittels organischer Lösungsmittel erheblich besser ausgeprägt als der durch Umkristallisation unter denselben Bedingungen. Es sei dabei hervorgehoben, daß die endgültigen Systeme, die in beiden Fällen entstehen, unterschiedlich sind: bei der Entwässerung mittels $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ist es das wasserfr. Salz, bei der Umkristallisierung das Dekahydrat.

Hierbei tritt die Frage auf, ob gewisse Grenzen bestehen, bis zu denen der behandelte Prozeß einen meßbaren Effekt aufweist, und — wenn solche nachweisbar wären — zu welchen Werten sie dann neigen. Es würde sich voraussichtlich lohnen, auch diese Frage zu klären. Solche Untersuchungen werden Gegenstand einer weiteren Mitteilung sein.