

## Entwässerung von Kristallhydraten als Verfahren zur Reinigung von Salzen, 3. Mitt.:

Entwässerung von  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  in gesättigter Lösung bei  
der Temperatur des Übergangs

Von

**N. Kolarow** und **M. Manewa**

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

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 5. August 1970)

Das Verhalten einer nicht-isomorphen Beimengung bei der Entwässerung von  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  bis zum wasserfreien Salz in gesätt. Lösung bei der Temp. des Übergangs wurde untersucht. Es wurde festgestellt, daß der Entwässerungsprozeß von einem Prozeß der Beimengungsverminderung begleitet wird. Dabei wird bei der Re-Hydratisierung des  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  bis zu  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  die Beimengung wieder eingeschlossen. Bei einem geringeren Gehalt an Beimengung in  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  ist der Reinigungseffekt beim Entwässerungsprozeß kleiner und umgekehrt. In der Reihe  $\text{Cl}'$ ,  $\text{Br}'$ ,  $\text{J}'$  wird — bei sonst gleichen Bedingungen —  $\text{J}'$  am schwierigsten beseitigt,  $\text{Cl}'$  am leichtesten. Außerdem ist die Abhängigkeit zwischen dem Reinigungseffekt (ausgedrückt durch den Reinigungskoeffizienten,  $W$ ) und dem Ionenradius linear. Die Wasserstoffionenkonzentration in der gesättigten  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ -Lösung übt keinen wesentlichen Einfluß auf die Beseitigung der Beimengung aus.

*Purification of Salts by Dehydration of Crystal Hydrates, III:  
Dehydration of  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  in Saturated Solution at the  
Transition Temperature*

The behaviour of a non-isomorphous admixture in the dehydration of  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  to the anhydrous salt in a saturated solution at the transition temperature has been investigated. It was found that a decrease of admixture accompanies the dehydration process. The admixture is reincluded during rehydration of  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  to  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ . With a lower admixture content, the purification achieved during dehydration of  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  is less marked, and vice versa. In the series  $\text{Cl}'$ ,  $\text{Br}'$ ,  $\text{I}'$ , other conditions being equal,  $\text{I}'$  is hardest to remove,  $\text{Cl}'$  easiest. It was further found that a linear relationship exists between the purifying effect (expressed by

the purification coefficient,  $W$ ) and the ion radius. The hydrogen ion concentration has no significant influence on the removal of the admixture.

Es ist bekannt, daß die Reaktionsfähigkeit sowie das katalytische Vermögen von festen Systemen bei der Umwandlungstemperatur sich wesentlich unterhalb und oberhalb dieses Punktes unterscheiden<sup>1</sup>. Diese interessante Eigentümlichkeit im Verhalten der festen Phasen wird vom Standpunkt des *Hedvallschen* Prinzips<sup>2</sup> durch das Erscheinen von Zwischenzuständen — mit kürzerer oder längerer Lebensdauer — gedeutet. Außerdem ist im Zusammenhang mit der Auffassung, daß die Realkristallssysteme Verwachsungskonglomerate darstellen<sup>3</sup>, betont worden, daß ein Realkristallsystem beim Übergang von einer Art zu einer anderen Art von Bedingungen, d. h. von einem Gleichgewichtszustand zum anderen, sich immer zwischenaktiviert.

Offensichtlich kann man verallgemeinernd annehmen, daß die sogenannten strukturempfindlichen Eigenschaften der Kristalle<sup>4</sup> um so stärker ausgeprägt sind, wenn das feste System sich in einem Übergangszustand befindet, welcher mit einer kleineren oder größeren Änderung im Kristallgitter oder in der sekundären Struktur verbunden ist.

Im Zusammenhang mit diesen Tatsachen sowie mit unseren Befunden über die Änderung der Menge einer Verunreinigung in kristallisierten Salzen bei der Entwässerung ihrer Hydrate mit Hilfe organischer Lösungsmittel<sup>5</sup> war es von Interesse, das Verhalten der Verunreinigung — wenn diese als strukturempfindliche Eigenschaft betrachtet wird — bei der Übergangstemperatur eines Kristallhydrats in ein anderes oder in ein wasserfreies Salz zu untersuchen, da dieser Übergang vom Übergang einer Ordnung von Bauelementen in eine andere begleitet ist, wobei sich eine entsprechende Menge von Kristallwasser abscheidet und sich die entsprechenden Zwischenzustände kurzlebig formieren.

Als geeignetes Objekt dieser Untersuchung wählten wir  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  (p. a.). Dieses verunreinigten wir mit den Alkalihalogeniden  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaBr}$  und  $\text{NaJ}$ , welche keine Mischkristalle oder chemische Verbindung mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  bilden. Die Temperatur des Übergangs des Hydrates in das wasserfreie Salz liegt bei  $32,39^\circ \text{C}$ . Sie wird durch die Anwesenheit von Beimengungen erniedrigt, wobei die Senkung der

<sup>1</sup> J. A. Hedvall, A. Floberg und P. G. Palsson, Z. physik. Chem. A **169**, 75 (1934); J. A. Hedvall, R. Hedin und A. Andersson, Z. anorg. allgem. Chem. **212**, 84 (1933).

<sup>2</sup> G. M. Schwab, Handbuch der Katalyse **6**, 374, Wien 1943.

<sup>3</sup> Д. Баларев, Строеж на реално кристалните системи, София, 161 (1964).

<sup>4</sup> A. Smekal, Z. angew. Chem. **42**, 489 (1929); Handbuch der Physik **24**, 795, Berlin 1933.

<sup>5</sup> N. Kolarow und M. Maneva, Mh. Chem. **101**, 1751 (1970).

Übergangstemperatur von der Art und Menge der Beimengung abhängt<sup>6</sup>. Bei sonst gleichen Bedingungen ist diese Erniedrigung in der Reihe NaCl, NaBr, NaJ beim NaJ am größten<sup>7</sup>, während sie bei einer und derselben Verunreinigung proportional ihrer Menge ist. Bei den von uns verwendeten Mengen der Verunreinigung (siehe unten) betrug die Verminderung der Übergangstemperatur 0,2—0,4° C.

Wir haben genauer das Verhalten der Verunreinigung in der Kristallmasse innerhalb des Temperaturintervalls von 29—35° C untersucht, welches die Übergangstemperatur einschließt. Weiterhin studierten wir den Einfluß der Verunreinigungsmenge, ihrer Natur und der Acidität auf den Reinigungseffekt bzw. den Reinigungskoeffizienten  $W^8$ .

Die Versuche haben wir folgendermaßen durchgeführt. Künstlich verunreinigtes  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  stellten wir her, indem wir einer bestimmten Wassermenge das verunreinigende Salz zugaben und danach eine solche Menge von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , daß wir eine gesätt. Lösung erhielten, in Übereinstimmung mit der Löslichkeitskurve bei 33° C. Diese Lösung wurde dann schnell in einen Zweihalskolben mit flachem Boden filtriert, welcher danach im Thermostaten bei  $22^\circ \pm 0,1^\circ \text{C}$  stehengelassen wurde, wo das Salz beim ständigen Umrühren innerhalb einer Stunde auskristallisierte. Dann wurde ein Teil der bei dieser Temperatur gesätt. Lösung entnommen, damit wir bei der Übergangstemperatur über genügende Menge von Kristallmasse verfügten. Die eine Öffnung des Kolbens wurde mit Quecksilber verschlossen und mit einem Rührer versehen; die andere wurde verschlossen und mit einem Thermometer ausgestattet, welches die Ablesung der Temperatur mit einer Genauigkeit von 0,05° C erlaubte. Unter Benützung eines Kontaktthermometers und des entsprechenden elektrischen Systems erhitzen wir das Versuchssystem auf verschiedene Temperaturen — ausgehend von 29° C —, welche sich um je etwa 1° C unterschieden und sowohl unterhalb als auch oberhalb der Übergangstemperatur lagen. Zwei dieser Temperaturen haben wir so gewählt, daß sie möglichst nahe unterhalb und oberhalb der Übergangstemperatur lagen, so daß die Entwässerung des  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  zu wasserfreiem Salz innerhalb dieses engen Intervalls stattfand. Die Temperatur des Systems hielten wir bei jeder der gewählten Temperaturen 12 Stunden konstant; diese Zeit erwies sich als genügend für die Einstellung des Gleichgewichts zwischen der flüssigen und der festen Phase sowie auf konstanten Verunreinigungsgehalt in der letzteren. Das Stehenlassen bei der Übergangstemperatur wurde von der Entwässerung des Kristallhydrats begleitet, die wir mittels der Infrarotspektren<sup>9</sup> kontrollierten. Die Umrührungsgeschwindigkeit war bei allen Versuchen dieselbe, weil sie einen Faktor darstellt, welcher die Menge von Verunreinigung in der festen Phase

<sup>6</sup> L. Dickinson und F. Mueller, J. Amer. Chem. Soc. **29**, 1381 (1907); G. Schwarzenbach und G. Parissakis, Helv. Chim. Acta **41**, 2425 (1958).

<sup>7</sup> K. F. Jahn und R. Kubens, Z. Elektrochem. **56**, 65 (1952); A. Jahnsten, Amer. J. Sci. **12**, 477 (1926).

<sup>8</sup> Г. И. Горштейн и Н. С. Дмитриева, Труды ИРЕА **26**, 348 (1964).

<sup>9</sup> К. Наканиси, Инфракрасные спектры и строение органических соединений, Москва, 37, табл. 5 (1965); К. Лаунсон, Инфракрасные спектры поглощения неорганических веществ, Москва, 150 (1966).

beeinflussen kann<sup>10</sup>. Bei jeder der von uns gewählten Temperaturen haben wir Proben aus der festen Phase entnommen und darin den Gehalt an Verunreinigung quantitativ nephelometrisch<sup>11</sup> mit Hilfe eines photoelektrischen Kolorimeter-Nephelometers bestimmt, wobei die Ergebnisse als Gewichtsprozente, bezogen auf das wasserfreie  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , angegeben wurden.

Die ersten Versuche haben wir mit Verunreinigung durch NaCl durchgeführt, mit einer Konzentration des letzteren im  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  gleich 0,328 Gew.% und Ausgangstemperatur  $29,4^\circ \text{C}$  und haben seine Änderung bei entsprechend gewählten Temperaturen ver-

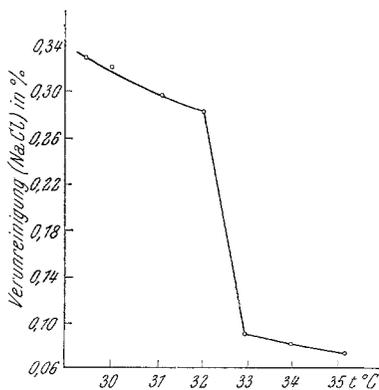


Abb. 1

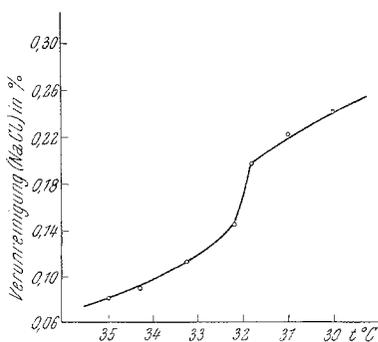


Abb. 2

folgt, wobei wir den Prozeß von den niedrigeren zu den höheren Temperaturen führten. Die Ergebnisse sind in Abb. 1 niedergelegt. Sie sprechen eindeutig dafür, daß — während bei den verschiedenen Temperaturen unterhalb und oberhalb der Übergangstemperatur sich die Verunreinigung verhältnismäßig wenig vermindert — mit Erhöhung der Temperatur — wie zu erwarten — in einem Temperaturintervall von nur  $1^\circ \text{C}$  (das die Übergangstemperatur zum wasserfreien Salz einschließt) die Verminderung sprunghaft eintritt, was auf einen stark ausgeprägten Reinigungseffekt in der Kristallmasse hinweist.

Es war von Interesse, das Verhalten der Verunreinigung zu untersuchen, wenn das wasserfreie Salz  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  in der Mutterlauge wieder zu  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  hydratisiert wird. Die Ergebnisse über die Verunreinigung (wiederum NaCl) sind in Abb. 2 wiedergegeben. Sie zeigt, daß der Verlauf der untersuchten Beziehung analog wie auf Abb. 1 ist, mit dem Unterschied, daß die Menge der in der Kristallmasse eingeschlossenen Verunreinigung bei der Übergangstemperatur kleiner ist.

<sup>10</sup> J. H. Mamycew, J. prikl. Khim. **32**, 3 (1959); **35**, 735 (1962).

<sup>11</sup> D. F. Boltz, Colorimetric Determination of Nonmetals, S. 179, New York—London 1958.

Um festzustellen, wie der bei der Übergangstemperatur beobachtete Reinigungseffekt vom Gehalt an Verunreinigung im Ausgangssalz abhängt, haben wir in drei Versuchsreihen die Konzentration der Verunreinigung (NaCl) im  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ , bei einer gegebenen Ausgangstemperatur variiert von  $C_{\text{NaCl}} = 0,328\%$ , zu  $C_{\text{NaCl}} = 0,464\%$  und schließlich  $C_{\text{NaCl}} = 0,684\%$ . Die erhaltenen Ergebnisse sind in Abb. 3

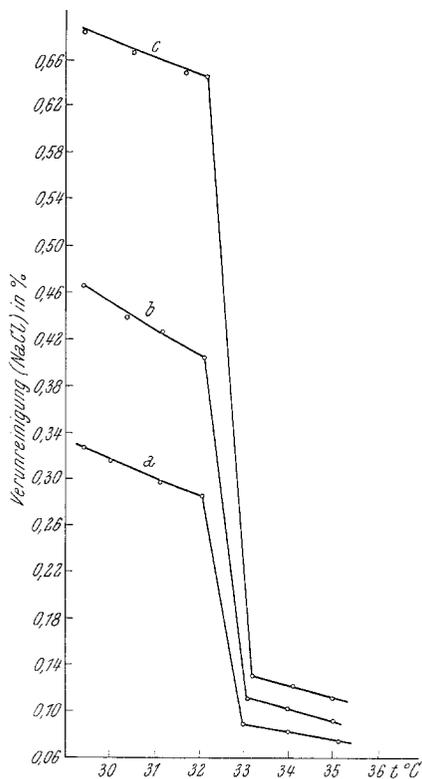


Abb. 3

verzeichnet, wo der Zusammenhang (a)  $C_{\text{NaCl}} = 0,328\%$  entspricht, (b) —  $C_{\text{NaCl}} = 0,464\%$ , (c) —  $C_{\text{NaCl}} = 0,684\%$ . Diese Ergebnisse zeigen — wie auch zu erwarten war —, daß bei sonst gleichen Bedingungen bei einer geringeren Menge der Verunreinigung im Ausgangskristallhydrat, der bei der Entwässerung des Kristallhydrats beobachtete Reinigungseffekt auch kleiner wird und vermutlich — bei weiterer Verminderung der Verunreinigung — gegen Null konvergiert, wie dies auch bei der Entwässerung von  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  mit organischen Lösungsmitteln festgestellt worden ist<sup>12</sup>.

<sup>12</sup> M. H. Karapetjanz, M. Manewa und N. Kolarow, Mh. Chem. **102**, 73 (1971).

Danach untersuchten wir die Abhängigkeit des in der Nähe der Übergangstemperatur beobachteten Reinigungseffekts von der Natur des verunreinigenden Salzes (bei sonst gleichen Arbeitsbedingungen), und zwar NaCl, NaBr und NaJ. Die erhaltenen Ergebnisse zeigt Abb. 4.

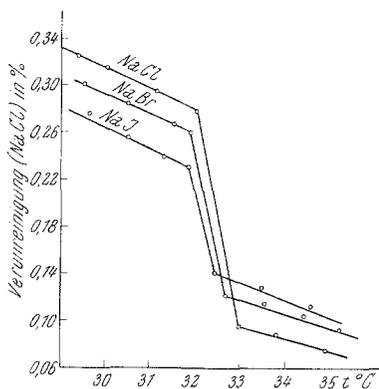


Abb. 4

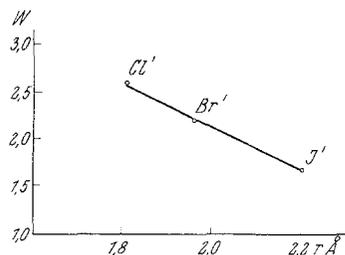


Abb. 5

Man sieht, daß der Reinigungseffekt um die Übergangstemperatur von der Natur des verunreinigenden Halogenions abhängt. Auf Grund dieser Ergebnisse kann man den Reinigungskoeffizienten  $W$  für die verschiedenen Ionen berechnen, sowie einen Zusammenhang zwischen diesem Koeffizienten und dem Radius des verunreinigenden Ions suchen (Abb. 5).

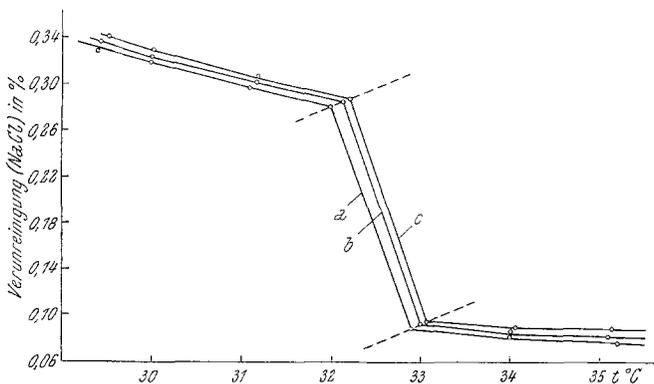


Abb. 6

Es erwies sich ein linearer Zusammenhang zwischen  $W$  und dem Ionenradius, der nahelegt, den Reinigungskoeffizienten auf die Verunreinigung mit NaF zu extrapolieren.

Schließlich interessierte uns die Frage, ob der pH-Wert der kristallisierenden Lösung bzw. die Anwesenheit von  $H^+$  oder  $OH^-$  in der einer Entwässerung unterworfenen Kristallmasse des  $Na_2SO_4 \cdot 10 H_2O$  Einfluß auf den um die Übergangstemperatur beobachteten Reinigungseffekt, ausgedrückt durch  $W$ , hat. Diese hat um so mehr Bedeutung, als es ja Kristallhydrate gibt, welche infolge ihrer Hydrolyse im System gesättigte Lösung/Kristallmasse durch  $H^+$  bzw.  $OH^-$  verunreinigt werden.

Dazu haben wir zwei Versuchsreihen durchgeführt, die eine bei  $pH = 3,45$ , die andere bei  $pH = 9,20$ . Wir haben den pH in der Ausgangs-, zum Kristallisieren vorbereiteten, homogenen, bei  $33^\circ C$  gesättigten  $Na_2SO_4$ -Lösung bestimmt und fanden  $pH = 6,40$ . Hier war  $NaCl$  die Verunreinigung. Die Ansäuerung haben wir mit  $HCl$  vorgenommen, die Alkalisierung mit  $NaOH$ .

Die erhaltenen Ergebnisse zeigt Abb. 6, wo Abhängigkeit (a)  $pH = 6,40$  entspricht, (b) —  $pH = 3,45$  und (c) —  $pH = 9,20$ . Daraus ersieht man, daß der pH-Wert keinen wesentlichen Einfluß auf den Reinigungseffekt bei der Übergangstemperatur von  $Na_2SO_4 \cdot 10 H_2O$  des wasserfreien Salzes hat.

Die Deutung dieser Tatsache steht im engsten Zusammenhang mit der verschiedenartigen Adsorption der Verunreinigung in Abhängigkeit vom pH-Wert der Lösung, wobei diese Abhängigkeit in einigen Fällen über einem Extremum verläuft<sup>13</sup>, während in anderen Fällen ein solches Extrem nicht beobachtet wird<sup>14</sup>. Speziell verläuft der Adsorptionsgrad der Chlorionen in Abhängigkeit von der Acidität der Lösung und der Temperatur in einer solchen Weise (d. h. die Verschiebung der Zusammenhänge „Verunreinigung/Temperatur“ geht vor sich in solchem Verhältnis mit der pH-Änderung), daß der Reinigungseffekt bei allen drei pH-Werten praktisch ein und derselbe bleibt: die punktierten Linien sind fast parallel zueinander.

<sup>13</sup> Н. Коларов, Й. Чолакова и Р. Пройнава, *J. neorg. Khim.* **9**, 760 (1964); **10**, 1265 (1965).

<sup>14</sup> Г. Калинова, *J. neorg. Khim.* **5**, 1890 (1960).