

Entwässerung von Kristallhydraten als Verfahren zur Reinigung von Salzen, 4. Mitt.

Bestimmung der Effektivitätsgrenzen des Reinigungs-
prozesses bei der Entwässerung von $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$
in dessen gesättigter Lösung

Von

M. Manewa, N. Kolarow und M. Ch. Karapetjanz

Aus der Abteilung für Anorganische Chemie
der Chemisch-Technologischen Institute in Sofia-Darwenitzka (Bulgarien)
und in Moskau (UdSSR)

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 2. November 1970)

*Purification of Salts by Dehydration of Crystal Hydrates,
IV. Defining the Limits of Efficiency of the Process of Puri-
fication in Dehydrating of $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ in its Saturated
Solution at the Transition Temperature*

The alteration has been studied of the coefficient of purification in the dehydration of $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ in its saturated solution at the temperature of transition for impurities of NaCl, NaBr, NaI. To the experimental data has been appended the a variant of the Method of Comparative Calculations of *Karapetyants*, which allows by means of the linear relationship

$$W_{\text{NaX}} = A_4 W_{\text{NaCl}} + B_4$$

[under the condition that $C_{\text{NaCl}}\% = C_{\text{NaX}}\%$, as well as from the relationship $\lg \tg \alpha = f(\lg r_X)$] to determine the values of impurities for NaCl, NaBr, NaI at which the coefficient of purification becomes equal to one and also to obtain data for W in case of impurities with NaF.

Die Veränderung des Reinigungskoeffizienten W bei der Entwässerung von $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ in dessen gesätt. Lösung wurde bei Verunreinigung mit NaCl, NaBr, NaI bei der Übergangstemperatur untersucht. Es wurde eine Variante der Vergleichsberechnung von *Karapetjanz* angewandt, um unter Benutzung der linearen Abhängigkeit

$$W_{\text{NaX}} = A_4 W_{\text{NaCl}} + B_4,$$

[angenommen, daß $C_{\text{NaCl}}\% = C_{\text{NaX}}\%$ ist, sowie auf Grund der Abhängigkeit $\lg \tg \alpha = f(\lg r_X)$] die Werte für Verunreinigungen von NaCl, NaBr, NaI zu bestimmen, bei denen der

Reinigungskoeffizient W gleich 1 wird. Zugleich werden auch Angaben über W bei Verunreinigung mit NaF gemacht.

Kürzlich haben wir¹ eine Verminderung der Verunreinigung im Kristallsystem bei der Entwässerung eines gegebenen Kristallhydrats in dessen gesättigter Lösung bei der Übergangstemperatur nachgewiesen; in diesem Falle liegt ein Reinigungseffekt vor, für den der „Reinigungskoeffizient“ (W) als Maß erscheint². Es wurde auch festgestellt, daß dieser Effekt mit der Verminderung der Verunreinigung im Kristallhydrat abnimmt. Es schien der Mühe wert zu bestimmen, ob Verunreinigungswerte bestehen, bei denen kein Reinigungseffekt mehr auftritt, d. h. bei denen W gleich 1 wird, und welche Werte für die Verunreinigung mit verschiedenartigen Halogen-Anionen dann vorliegen.

In Anbetracht der genannten Fragestellung führten wir eine Reihe von Versuchen mit $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ als Ausgangssalz durch.

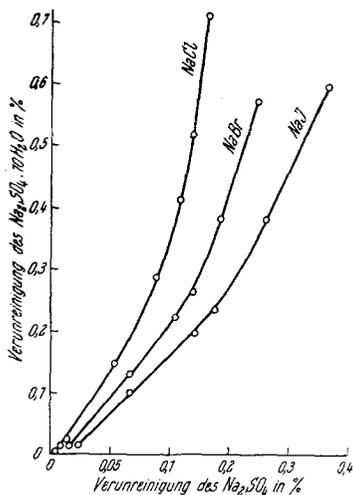


Abb. 1

Wir stellten 8 Proben bei einer Verunreinigung aus NaCl und je 6 Proben bei der Verunreinigung aus NaBr und NaJ in $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ für unterschiedliche, jedoch einander naheliegende Verunreinigungsgehalte in der festen Phase an. Die Verunreinigungen wurden kolorimetrisch-nephelometrisch bestimmt³ und in Prozent gegenüber dem wasserfreien Salz angegeben.

Die erhaltenen Versuchsergebnisse sind in Abb. 1 zusammengestellt. Sie ermöglichen die Berechnung des Reinigungskoeffizienten W für genau dieselbe Verunreinigungsmenge im Ausgangs- $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ bei allen drei Verunreinigungen. Berechnet wurde W bei NaCl für die Werte (in %): 0.025, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7; bei NaBr und

¹ N. Kolarow und M. Manewa, 3. Mitt., Mh. Chem. **102**, 200 (1971).

² Г. Горшайн, Н. Димитриева, Труды ИРЕА **26**, 348 (1964), Chem. Abstr. **60**, 13932 b (1964).

³ D. F. Boltz, Colorimetric Determination of Nonmetals. Interscience, New York-London, 1958, S. 179.

NaJ für die Werte: 0,05, 0,1, 0,2, 0,3, 0,5, 0,6 im Ausgangskristallhydrat. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Abb. 2 wiedergegeben. Sie lassen erkennen, daß bei einer Verminderung der Verunreinigung sich auch W vermindert und gegen 1 verläuft.

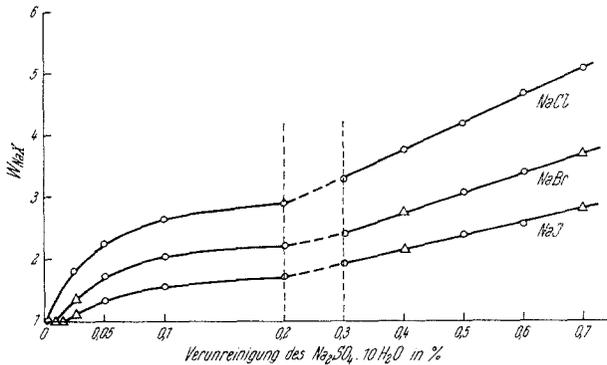


Abb. 2

Wendet man in die auf Abb. 2 gezeigte Abhängigkeit die vierte Variante der Vergleichsberechnung von *M. Ch. Karapetjanz*⁴ an, so ergibt sich das Geraden-System mit gemeinsamer Gleichung der Gestalt

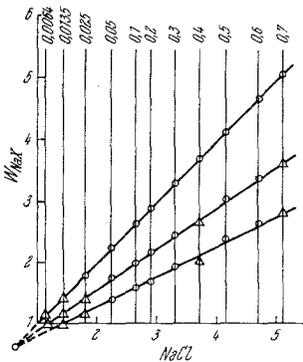


Abb. 3

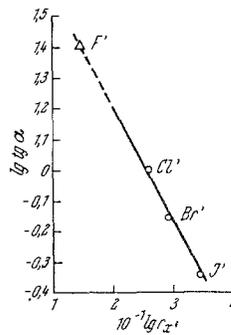


Abb. 4

$$W_{NaX} = A_4 W_{NaX} + B_4 \text{ (a)}$$

unter der Voraussetzung, daß $C_{NaCl}\% = C_{NaX}\%$ (worin $\text{tg } \alpha = A_4$ ist und C_{NaCl} und C_{NaX} die Verunreinigungskonzentrationen, in Prozent

⁴ *M. X. Karapetjanz*, *Методы сравнительного расчета физико химических свойств*. Наука, Москва, 1965, S. 139.

angegeben, bezeichnen). Die graphisch ausgedrückten Abhängigkeiten, die dabei erkennbar werden, sind in Abb. 3 zu sehen.

Die erhaltenen linearen Abhängigkeiten eröffnen die Möglichkeit, mit genügender Genauigkeit W für verschiedene Konzentrationen aus unterschiedlichen Verunreinigungen, bei denen keine Versuche durchgeführt worden sind, zu berechnen. Wir sind imstande, beispielsweise für Konzentrationen 0.025, 0.4, 0.7% von NaBr und NaJ sowie für 0.0064 und 0.0135% von NaCl abzulesen, wie groß die Verunreinigung nach der Entwässerung sein wird. Die berechneten Angaben wurden auf Abb. 2 und Abb. 3 mit (Δ) bezeichnet, während die experimentellen mit (\circ) gekennzeichnet sind.

Aus Abb. 1 geht hervor, daß bei einer Verunreinigungskonzentration von NaCl gleich 0.0028% bereits kein Reinigungseffekt bei der Übergangstemperatur, d. i. bei $W = 1$, zu beobachten ist. Dieser Grenzwert wäre bei Verunreinigungen von NaBr und NaJ bei anderen Konzentrationen zu erwarten. Die betreffenden Konzentrationen sind unter Anwendung der linearen Konzentrationen aus Abb. 3 zu berechnen. Die berechneten Werte sind: für eine Verunreinigung mit NaBr $W = 1$ bei $C_{\text{NaBr}} = 0.0064\%$, und für eine Verunreinigung mit NaJ $W = 1$ bei $C_{\text{NaJ}} = 0.0135\%$. Sie sind ebenfalls auf Abb. 2 entsprechend bezeichnet und die Genauigkeit ihrer Ermittlung hängt mit der Berechnungsgenauigkeit von W nach der Vergleichsberechnung zusammen.

Auf Grund der Ergebnisse aus Abb. 3 läßt sich die Abhängigkeit aus Abb. 4 — $\lg \operatorname{tg} \alpha = f(\lg r_{X'})$ aufstellen. Diese macht ersichtlich, daß der Zusammenhang zwischen diesen Größen linear ist, folglich können wir auch $\operatorname{tg} \alpha$ für eine die Gleichung (a) erfüllende Gerade bei einer Verunreinigung von NaF, mit dem keine Versuche vorliegen, ablesen. Wir können auch W für verschiedene Natriumfluoridkonzentrationen im Ausgangskristallhydrat $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ bestimmen.

Wie aus dem oben Ausgeführten hervorgeht, können wir unter Anwendung der Vergleichsberechnung auf unsere experimentellen Ergebnisse auch hier, wie in einer unserer früheren Arbeiten⁵ den Untersuchungsbereich erweitern.

⁵ M. Ch. Karapetjanz, M. Manewa und N. Kolarow, Mh. Chem. **102**, 73 (1971).