

Entwässerung von Kristallhydraten als Verfahren zur Reinigung von Salzen, 2. Mitt.:

Bestimmung der Effektivitätsgrenzen des Reinigungsprozesses bei der Entwässerung von $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ durch organische Lösungsmittel unter Anwendung der Methode der Vergleichsberechnung

Von

M. Karapetjanz, M. Manewa und N. Kolarow

Aus der Abteilung für anorganische Chemie der Chemisch-Technologischen Institute in Moskau (ÜdSSR) und Sofia-Darwenitza (Bulgarien)

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 9. Juli 1970)

Die Veränderung des Reinigungskoeffizienten (W) bei der Entwässerung von $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ mittels organischer Lösungsmittel wurde in Zusammenhang mit der Änderung der Verunreinigungskonzentration im Ausgangskristallhydrat behandelt, auch bei wiederholter Durchführung des Prozesses. Als Verunreinigungen wurden Alkalihalogenide benutzt.

Anschließend wurde auf die Versuchsergebnisse die vierte Variante der Vergleichsberechnungsmethode von *Karapetjanz* angewendet, um den Reinigungskoeffizienten beim untersuchten Prozeß bestimmen zu können, die Effektivitätsgrenzen für verschiedene als Verunreinigungen verwendete Halogenionen zu ermitteln und Angaben über den Reinigungskoeffizienten bei Verunreinigung mit NaF zu bekommen.

Dehydration of Crystal Hydrates as a Method of Purifying Salts, II: Determination of the Limiting Efficiency of Purification by Dehydration of $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ with Organic Solvents Using the Method of Comparative Calculation

The alteration of the purification coefficient (W) in the dehydration of $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ with organic solvents was studied, varying kind and concentration of the impurity, the latter being sodium halides. This alteration was further investigated by repeating the dehydration process several times.

The experimental data were worked out, applying the 4th variation of the Method of Comparative Calculation, given by *Karapetyants*, which allows to determine W in the investigated process, further, to establish the limits of effectivity of that process with the various impurities, as well as to obtain data on W when the impurity is NaF .

In einer früheren Arbeit¹ wurde von uns die Möglichkeit untersucht, die Entwässerung der Kristallhydrate zur Darstellung reiner Salze zu benutzen, und deren Grenzen festgestellt. Diese Möglichkeit wurde zunächst an $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ geprüft, und gefunden, daß der Entwässerungsprozeß von einem Reinigungsprozeß der Kristallmasse unter der Wirkung organischer Lösungsmittel begleitet wird. Es wurde weiterhin festgestellt, daß für den Reinigungskoeffizienten (W) das Verhältnis von Bedeutung ist, in dem das angewendete Kristallhydrat zum Entwässerungsmittel steht, während das Durchrühren und die Temperatur im Laufe des Entwässerungsprozesses keinen wesentlichen Einfluß darauf haben.

Von Interesse war es, darüber hinaus die Änderungen des Reinigungskoeffizienten in Zusammenhang mit der Art und Konzentration der Beimengungen im Ausgangskristallhydrat zu verfolgen und festzustellen, ob irgendwelche Grenzen bestehen, innerhalb deren der Reinigungskoeffizient keine praktische Bedeutung hat und, wenn solche nachzuweisen sind, welchen Verunreinigungswerten sie dann entsprechen.

In Übereinstimmung mit dieser Fragestellung wurde im vorliegenden Beitrag eine Reihe von Versuchen mit den Paaren $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}/\text{NaCl}$; $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}/\text{NaBr}$; $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}/\text{NaJ}$ für sechs unterschiedliche, jedoch für die drei Paare ähnlich liegende Verunreinigungskonzentrationen im Ausgangskristallhydrat durchgeführt. Als Entwässerungsmittel wurde absol. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (p. a.) verwendet. Bei der Durchführung der Versuche wurden alle Bedingungen eingehalten, von denen schon nachgewiesen werden konnte, daß sie sich auf den Reinigungseffekt auswirken, der die Entwässerung von $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ begleitet¹, und zwar: ein zweckmäßiges Verhältnis zwischen den angewendeten Mengen von Kristallhydrat und Entwässerungsmittel sowie geeignete Dauer des Entwässerungsprozesses. Die Verunreinigungen mit Halogenionen wurden mit Hilfe eines Kolorimeter-Nephelometers FEK-56 nephelometrisch² bestimmt.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in Abb. 1 graphisch dargestellt. Sie ermöglichen die Berechnung des Reinigungskoeffizienten für eine bestimmte Verunreinigungsmenge im Ausgangs- $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ bei allen drei untersuchten Paaren. Auf diese Weise wurde W für folgende Verunreinigungskonzentrationen im Ausgangskristallhydrat ermittelt: 0,050; 0,100; 0,200; 0,300; 0,400; 0,600 Gew.%. Die erhaltenen Ergebnisse sind in der Abb. 2 zusammengestellt.

Aus obigen Angaben geht hervor, daß der Reinigungskoeffizient mit abnehmender Verunreinigungskonzentration im Ausgangskristallhydrat

¹ N. Kolarow und M. Manewa, Mh. Chem. **101**, 1751 (1970).

² D. F. Boltz, Colorimetric Determination of Nonmetals, Interscience, New York—London (1958), S. 179.

erheblich sinkt, indem die Geschwindigkeit, mit der sich diese Herabsetzung vollzieht, in Abhängigkeit von der Beschaffenheit des verunreinigenden Salzes verschieden ist.

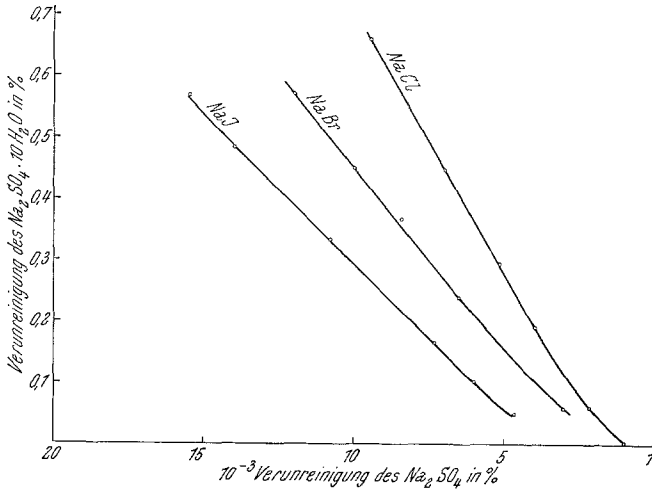


Abb. 1

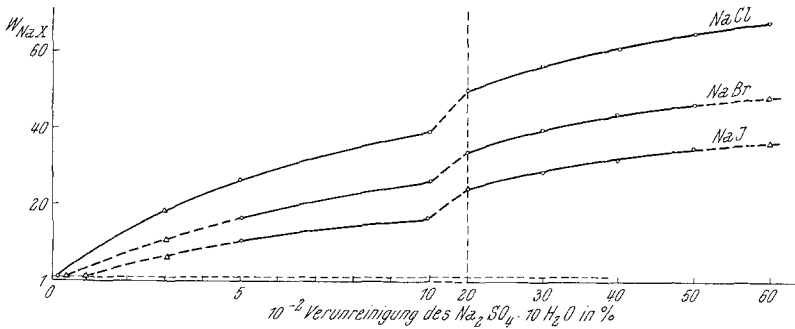


Abb. 2

Der Verlauf der Kurven der Abb. 2, wodurch die Veränderung von W in Abhängigkeit von Art und Konzentration der Beimengung zum Ausdruck kommt, wird auch durch die unter mehrmaliger Wiederholung des Entwässerungs- und Hydratationsprozesses erhaltenen Ergebnisse noch bekräftigt. Wir betrachteten bisher die Paare $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O} / \text{NaCl}$ und $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O} / \text{NaBr}$ (Entwässerungsmittel absol. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$).

Die Experimente stellten wir an, indem aus dem bei der ersten Entwässerung erhaltenen Na_2SO_4 eine gesätt. Lösung von 33°C bereitet und in einen Thermostaten bei 22°C gebracht wurde, damit sie wieder als $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ auskristallisiert; dieses wurde eine Zeitlang frei der Luft (bei derselben Temperatur) zwecks Verdunstung des Lösungsmittels ausgesetzt

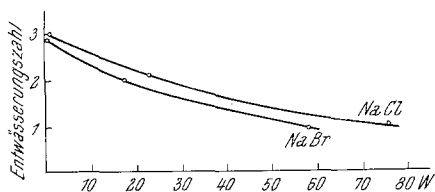


Abb. 3

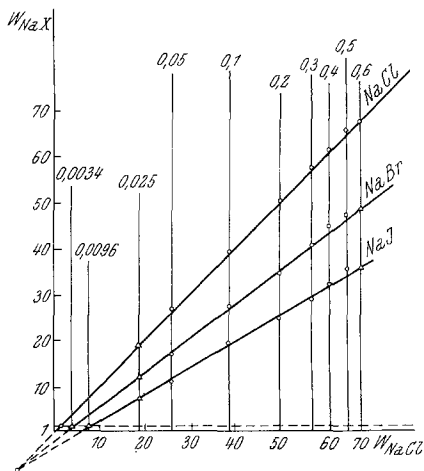


Abb. 4

und wieder der Entwässerung unterzogen. In derselben Weise erfolgte auch die dritte Wiederholung des Prozesses. Es wurden die Verunreinigungen im Ausgangs- $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ sowie im erhaltenen Na_2SO_4 bestimmt. Die Ergebnisse der Analyse sind auf Abb. 3 zu sehen.

Sie zeigt, daß der Reinigungskoeffizient bei mehrmaliger Entwässerung von $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ bei einem gegebenen Wert der Verunreinigung im Ausgangskristallhydrat dem Grenzwert $W = 1$ zustrebt; unterschiedliche Verunreinigungswerte wirken sich entsprechend aus. Die angeführten Daten stimmen mit den in den Abb. 1 und 2 gezeigten Ergebnissen überein und bestätigen sie.

Wenn man auf die Angaben aus den Abb. 1 und 2 die vierte Variante der Vergleichsberechnungsmethode von *Karapetjanz*³ anwendet, bekommt man ein System von Geraden mit gemeinsamer Gleichung der Art

$$W_{\text{Na}X} = A_4 W_{\text{NaCl}} + B_4 \quad (1)$$

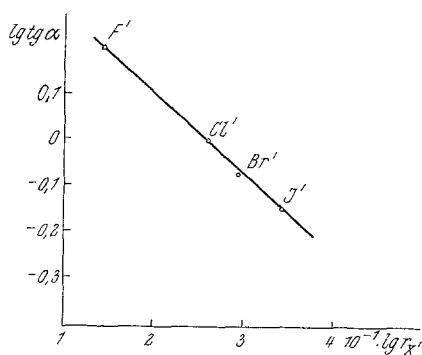


Abb. 5

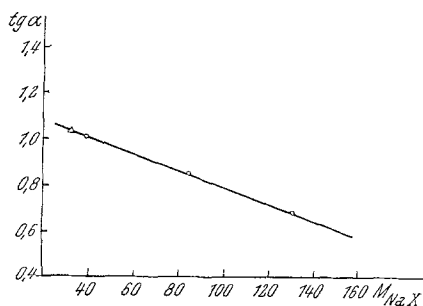


Abb. 6

unter der Bedingung $C_{\text{NaCl}}^{\%} = C_{\text{Na}X}^{\%}$, worin $\text{tg } \alpha = A_4$ und $C_{\text{Na}X}$, C_{NaCl} die Konzentrationen der Verunreinigung in Gew. % bezeichnen. Die graphische Darstellung der erhaltenen Abhängigkeiten zeigt Abb. 4. Diese linearen Abhängigkeiten ermöglichen es, mit genügender Genauigkeit (in unserem Falle $W = \pm 0,8$ im Vergleich zu den Versuchsergebnissen) die Ermittlung des Reinigungskoeffizienten bei verschiedenartigen Konzentrationen der Beimengungen unmittelbar vorzunehmen, wie z. B. bei den Konzentrationen 0,025% und 0,600% der Verunreinigung aus NaCl, NaBr, NaJ im Ausgangs- $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$, bei denen

³ M. X. *Karapetjanz*. Методы сравнительного расчета физико-химических свойств, Москва, S. 139 (1965).

kein Experiment durchgeführt worden ist. Die errechneten Daten sind auf den Abb. 2 und 4 mit kleinen Dreiecken (Δ) dargestellt — im Unterschied zu den durch Versuch ermittelten Daten, die in allen Kurven durch einen kleinen Kreis bezeichnet sind.

Unter Berücksichtigung der experimentellen Daten der Abb. 1, worin $W = 1$ bei einer Konzentration der Verunreinigung aus NaCl im Ausgangs- $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ gleich 0,0010 % ist, können wir entsprechend den Kurven aus Abb. 4 berechnen, bei welchen Konzentrationen von NaBr und NaJ der Reinigungseffekt $W = 1$ wird. Diese Werte werden der Abb. 4 entnommen und auf Abb. 2 eingetragen. Sie weisen darauf hin, daß für NaBr-Verunreinigung $W = 1$ bei $C_{\text{NaBr}} = 0,0034\%$ ist, während für eine NaJ-Verunreinigung $W = 1$ bei $C_{\text{NaJ}} = 0,0096\%$ ist. Die Genauigkeit dieser Konzentrationen hängt mit der Genauigkeit der Bestimmung von W nach den Vergleichsberechnungsmethoden zusammen.

Aus den Angaben auf Abb. 4 ermittelt man die Abhängigkeit $\text{tg } A_4 = f(\lg r_{X'})$, worin $r_{X'}$ den Radius des Halogen-Ions bezeichnet, und ebenso die analoge Abhängigkeit $\text{tg } \alpha = A_4 = f(M_{\text{NaX}})$, worin M das Molekulargewicht bezeichnet. Graphisch sind sie auf den Abb. 5 und 6 dargestellt und gestatten, $\text{tg } \alpha$ für eine die Gl. (1) erfüllende Gerade bei Verunreinigung mit NaF ablesen zu können; der Wert ist wieder mit einem Dreieck auf den Abb. 5 und 6 angezeigt. Auf diese Weise läßt sich W für unterschiedliche Konzentrationen der genannten Verunreinigung im Ausgangs- $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ bestimmen.

Die erfolgreiche Anwendung der Vergleichsberechnungsmethode auf die von uns erhaltenen Versuchsergebnisse zwecks Erweiterung unserer Untersuchungen hat gezeigt, daß diese Methode auch für diejenigen Prozesse, die in Verbindung mit der Verunreinigung der Kristallsysteme stehen, sehr geeignet ist.