

Entwässerung von Kristallhydraten als Verfahren zur Reinigung von Salzen, 8. Mitt.:

Ein direkter Beweis für das Herausholen der Verunreinigung bei der Entwässerung der Kristallhydrate

Von

M. Manewa und N. Kolarow

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

(Eingegangen am 13. September 1971)

*Purification of Salts by Dehydration of Crystal Hydrates, VIII:
A Direct Evidence for the Purification of Crystal Hydrates by
Dehydration*

The behaviour of the contamination has been studied, when crystal hydrates are dehydrated by organic liquids assuming that the contamination has a relatively low solubility in the resulting liquid phase. Under these conditions it was found that a part of the impurity proceeds to the liquid phase and the other part deposits on the crystal surface according to its solubility. If the impurity is coloured (Na_2CrO_4 or $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) the deposits can be observed visually, they are placed irregular on the crystal surface.

Das Verhalten der Verunreinigung bei der Entwässerung der Kristallhydrate durch entwässernd wirkende organische Flüssigkeiten wurde unter Verhältnissen untersucht, bei denen die Verunreinigung eine relativ schwache Löslichkeit in der flüssigen Endphase aufweist. Es wurde festgestellt, daß hierbei ein Teil der Verunreinigung, je nach deren Löslichkeit, in die flüssige Phase übergeht, während der übrige Teil in Form von Anflügen auf der Oberfläche des Kristallaggregats haften bleibt. Wenn die Verunreinigung gefärbt ist, etwa Na_2CrO_4 oder $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, lassen sich die ungleichmäßig auf der Kristalloberfläche verteilten Anflüge visuell beobachten.

In einigen Mitteilungen¹⁻⁴ haben wir die Mengenänderung der Verunreinigung bei der Entwässerung der Kristallhydrate mit Hilfe organischer Flüssigkeiten studiert. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen an $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{NaBr} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, die sowohl mit nichtisomorphen als auch mit isomorphen und isodimorphen Beimengungen verunreinigt wurden, haben gezeigt, daß die Entwässerung bei Vorhandensein einer Strukturänderung von einem Prozeß der Beimengungs-

verminderung begleitet wird. Diese Verminderung hängt von dem Entwässerungsgrad², der Natur der Verunreinigung¹ und von deren Löslichkeit in der nach dem Entwässerungsprozeß erhaltenen flüssigen Phase¹ ab.

Die Verunreinigung kann auf verschiedene Weise in die Kristallmasse eingeschlossen werden: eine nichtisomorphe vorwiegend durch innere Adsorption⁵, eine isomorphe und isodimorphe unter Ausbildung von Mischkristallen sowie zum Teil durch innere Adsorption⁶.

Man kann daraus schließen, daß sich die Verunreinigung während des mit einer Strukturveränderung verbundenen Entwässerungsprozesses in Bereichen auf der Oberfläche der Kristallmasse anreichert und erst danach — sofern sie ausreichend löslich ist — in die bei der Entwässerung entstehende flüssige Phase übergeht. Ist in solchen Fällen eines der Ionen farbig, kann man bei teilweiser Entwässerung des Kristallhydrates die Verunreinigung als farbigen Anflug auf der Oberfläche der Kristallmasse sehen. Eine teilweise Entwässerung ist notwendig, weil dabei keine vollständige Verstäubung der Kristallaggregate stattfindet und ihre Abmessungen praktisch beibehalten werden.

Die Herstellung der untersuchten Ausgangssysteme Kristallhydrat/Verunreinigung erfolgte in der in unseren vorangehenden Mitteilungen beschriebenen Weise. Das Verhältnis Entwässerungsmittel/Kristallhydrat belief sich auf 25 ml Entwässerungsmittel zu 3 g Salz bei einer Temperatur von $22 \pm 0,5$ °C. Der Entwässerung wurden größere, speziell zu diesem Zwecke ausgewählte Kristallaggregate unterzogen, damit die Oberflächenablagerung der Verunreinigung beobachtet werden kann. Die konkreten Systeme, mit denen die Versuche durchgeführt wurden, sowie die Bedingungen und der Entwässerungsgrad sind in der Tab. 1 angegeben.

Tabelle 1

Kristallhydrat	Ausgangssystem		Entwässerungsmittel	Entwässerungsdauer, Stdn.	Kristallwasser im Kristallhydrat, %	
	Verunreinigung				vor	nach
NaBr · 2 H ₂ O	Na ₂ CrO ₄		Aceton	14	24,1	18,4
Na ₂ SO ₄ · 10 H ₂ O	Na ₂ CrO ₄ · 10 H ₂ O		Aceton	2	56,1	14,2
Na ₂ SO ₄ · 10 H ₂ O	Na ₂ Cr ₂ O ₇		Aceton	2	56,1	14,9
Na ₂ CO ₃ · 10 H ₂ O	Na ₂ CrO ₄		Aceton	14	63,8	21,4
Na ₂ SO ₄ · 10 H ₂ O	Na ₂ CrO ₄ · 10 H ₂ O		(CH ₃) ₂ CHOH	14	56,1	26,5
Na ₂ SO ₄ · 10 H ₂ O	Na ₂ Cr ₂ O ₇		(CH ₃) ₂ CHOH	14	56,1	27,1

In allen Ausgangssystemen war die Menge der Verunreinigung im Kristallhydrat größer, als der Verunreinigungsmenge auf Basis deren

Löslichkeit in der flüssigen Endphase unter den gewählten Bedingungen entsprach.

Nach jedem einzelnen Versuch war die Oberfläche der Kristallaggregate inhomogen gefärbt, und zwar in der Farbe der Verunreinigung.

Diesen Sachverhalt beobachteten wir an dem Ausgangssystem $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ (isodimorphe Verunreinigung) und $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (nichtisomorphe Verunreinigung), welche 2 Tage an der Luft bei 22 °C stengelassen wurden. Unter diesen Bedingungen zeigte die entwässerte staubartige Kristallmasse eine klar ausgeprägte farbige Inhomogenität auf der „Oberfläche“.

Die im vorliegenden Beitrag dargelegten Versuchsergebnisse erscheinen als ein direkter Beweis dafür, daß bei dem Entwässerungsprozeß der Kristallhydrate, welcher mit einer entsprechenden Änderung der Struktur des Kristallgitters verbunden ist, das Kristallwasser, das Kristallgitter verlassend, die jeweiligen Verunreinigungen aus den inneren Flächen der real aufgebauten Kristalle, sowie die im Kristallgitter eingebauten, nach der Oberfläche der Kristallmasse hinführt, wo sie sich anhäufen. Eigentlich erscheint dies als die erste Entwicklungsstufe des gesamten Reinigungsprozesses der Kristallhydrate bei deren Entwässerung beim Vorhandensein einer entsprechenden Strukturänderung. Weiterhin gehen diese gegen die Oberfläche mitgerissenen Verunreinigungen diffus in die flüssige Phase über, vorausgesetzt, daß darin ihre sonst niedrige Löslichkeit verhältnismäßig groß wird.

Literatur

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

² N. Kolarow und M. Manewa, Mh. Chem. **103**, 799 (1972).

³ M. Manewa, Mh. Chem. **103**, 811 (1972).

⁴ N. Kolarow und M. Manewa, Mh. Chem. **103**, 867 (1972).

⁵ Д. Баларев, Строеж на реално кристалните системи, София, 27 (1964); М. Матусевич, Кристаллизации из растворов в химической промышленности, Москва, 123, 140 (1968); Е. Хамски, Кристаллизация из раствора, Ленинград, 119 (1967).

⁶ В. Хлопин, Избранные труды АН СССР, Москва-Ленинград, 9 (1954); Е. Хамски, Кристаллизация из растворов, Ленинград, 119 (1967).