

Entwässerung von Kristallhydraten als Verfahren zur Reinigung von Salzen, 5. Mitt.

Entwässerung von $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ mit organischen Lösungsmitteln, sowie bei der Temperatur des Übergangs in seiner gesättigten Lösung

Von

M. Manewa und N. Kolarow

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

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 17. Mai 1971)

Dehydration of Crystal Hydrates as a Method of Purifying Salts, V: Dehydration of $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ with Organic Solvents, also at the Temperature of its Transformation to a Saturated Solution

The quantitative alteration of non-isomorphous contamination of the crystalline mass with NaCl during the dehydration of $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ has been investigated, both in its saturated solution at the transition temperature and in the direct treatment of the crystalhydrate with a number of organic solvents, including the dehydration process itself at 22 ± 0.5 °C. It was established that the dehydration process, accompanied with a structural alteration, provokes in both cases a substantial decrease of the admixture in the dehydrated product. At the temperature, at which $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ in its saturated solution is transformed into $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ without structural changes, the amount of admixture remains practically the same.

Es wurde die quantitative Änderung der nicht-isomorphen Verunreinigung der Kristallmasse mit NaCl bei der Entwässerung des $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ untersucht — sowohl in seiner gesättigten Lösung bei der Übergangstemperatur als auch unter der Einwirkung einiger organischer Lösungsmittel auf das Kristallhydrat, einschließlich dem eigentlichen Entwässerungsprozeß bei $22 \pm 0,5$ °C. Es wurde festgestellt, daß der von struktureller Änderung begleitete Entwässerungsprozeß eine wesentliche Verminderung der Verunreinigung im entwässerten Produkt in beiden Fällen hervorruft. Bei der Temperatur, bei welcher $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ in seiner gesätt. Lösung ohne strukturelle Änderung in $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ übergeht, bleibt die Menge der Verunreinigung praktisch unverändert.

In zwei früheren Mitteilungen^{1, 2} berichteten wir über die quantitative Verminderung der Verunreinigung in der Kristallmasse bei der Entwässerung des $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, sowohl in der gesättigten Lösung desselben — bei der Übergangstemperatur — als auch unter der direkten Einwirkung von geeigneten Lösungsmitteln auf das Kristallhydrat. Die Untersuchungen zeigten, daß der Entwässerungsprozeß in beiden Fällen — verbunden mit einer Änderung des Kristallgitters — von wesentlicher Verminderung der Verunreinigung in der Kristallmasse begleitet ist. Es wurde auch der Einfluß einer Reihe von Faktoren auf diese Verminderung untersucht.

Es war weiterhin von Interesse zu prüfen, ob ein ähnlicher Effekt auch bei der Entwässerung anderer Kristallhydrate zu beobachten ist, bei welchen die Löslichkeitskurven analog zu der des $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ verlaufen. Zu diesem Zweck wählten wir $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, weil diese Verbindung nach³ aus wäßrigen Lösungen drei stabile Kristallhydrate mit folgenden Übergangstemperaturen ergibt: $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ (monoklin) — $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ (rhombisch) bei 32,02 °C und $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ (rhombisch) — $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (rhombisch) bei 35,34 °C. In diesem Fall haben wir es bei dem ersten Übergang mit einer strukturellen Änderung zu tun, während bei dem zweiten keine solche Änderung beobachtet wird.

Wir untersuchten die Änderung der Verunreinigung in der Kristallmasse sowohl bei der zweistufigen Entwässerung des $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ (bei beiden Übergangstemperaturen) in der gesättigten Lösung als auch bei seiner isothermen Entwässerung mit organischen Lösungsmitteln. Im Zusammenhang damit untersuchten wir auch den Entwässerungsprozeß des Kristallhydrats in den von uns verwendeten organischen Lösungsmitteln mit dem Ziel festzustellen, welches Entwässerungsprodukt unter unseren Arbeitsbedingungen erzielt wird.

Für die Versuche benutzten wir $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ (p. a. Merck), das wir mit NaCl verunreinigten. Letzteres bildet mit dem Grundsatz keine Mischkristalle, auch keine chemische Verbindung. Den Verunreinigungsgehalt bestimmten wir kolorimetrisch-nephelometrisch⁴, ausgedrückt in Gewichtsprozenten, bezogen auf das wasserfreie Salz.

Zunächst verfolgten wir die Änderung der Verunreinigung in der Kristallmasse bei der zweistufigen Entwässerung des $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ in seiner gesättigten Lösung, bei einer Temperaturerhöhung von jeweils etwa 1 °C von 30,5 °C auf 37,1 °C. Wir arbeiteten in derselben Weise wie in². Die Temperaturen, bei welchen die Proben entnommen wurden, entsprachen den Temperaturen des Übergangs von $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ in $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ und von $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ in $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ unter Berücksichtigung der Tatsache, daß diese Temperaturen in Anwesenheit

von Verunreinigungen niedriger liegen und daß diese Erniedrigung von der Natur und Menge des verunreinigenden Salzes abhängig ist⁵.

Es war notwendig, die Zusammensetzung der verschiedenen Kristallhydrate unmittelbar vor und nach ihrem Übergang in das nächste Kristallhydrat zu bestimmen, da, wie bekannt⁶, man $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ erhält, auch unter Bedingungen, welche außerhalb seiner Stabilitätstemperaturgrenzen liegen. Es ist auch nicht ausgeschlossen, daß die anderen Kristallhydrate unterkühlt oder überhitzt werden.

Die Bestimmung dieser Zusammensetzung wurde sowohl chemisch als auch röntgenographisch (mit einem TÜR-M-61 Zeiss-Apparat, $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung), vorgenommen. Die Kristallmasse, deren Röntgenstruktur analysiert werden sollte, wurde zuvor mit reinem Kollodium vermischt, um eventuelle Verwitterung oder Feuchtigkeitsaufnahme des Kristallhydrats zu vermeiden. Die Identifizierung der einzelnen Peaks wurde auf Grund der in ⁷ für $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sowie der in ⁸ für $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ angeführten Daten gemacht.

Eine Verweilzeit von 12 Stdn. bei jeder der gewählten Temperaturen erwies sich als ausreichend zur Einstellung des Gleichgewichts zwischen der festen und der flüssigen Phase (Lösung). In dieser Zeit wurde auch ein praktisch konstanter Gehalt an Verunreinigung in der Kristallmasse erreicht; bei den entsprechenden Übergangstemperaturen genügte diese Zeit auch für einen vollständigen Phasenübergang.

Die Ergebnisse der chemischen Analyse und die für jede Versuchstemperatur entsprechende Verunreinigung der Kristallphase — bei zwei verschiedenen Ausgangsverunreinigungen des $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ bei 30,5 °C — sind in Tab. 1 enthalten; die Röntgenogramme für $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (erhalten bei den zwei Übergängen) zeigt Abb. 1: a) $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$; b) $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ und g) $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Abb. 2a und 2b illustrieren die Beziehung zwischen den Temperaturen und den entsprechenden Verunreinigungen der Kristallmasse für die zwei verschiedenen Ausgangsverunreinigungen des $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$.

Tabelle 1

Temperatur °C	Kristallwasser %	Verunreinigung %	Zusammensetzung der festen Phase
30,5	63,80	0,7896	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ (monoklin)
31,5	63,10	0,7893	
32,6	55,12	0,1715	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ (rhombisch)
33,7	54,98	0,1423	
34,6	55,31	0,1397	
35,5	14,61	0,1401	
36,2	14,55	0,1365	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (rhombisch)
37,1	14,61	0,1224	

Unsere Untersuchungen ergaben folgendes:

1. Die Werte des Kristallwassergehalts für $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ liegen etwas oberhalb der theoretischen ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot$

· 10 H₂O — 62,50% und Na₂CO₃ · 7 H₂O — 54,30%), weil die Salze mechanisch Wasser einschließen und an der Kristalloberfläche adsorbieren. Vor der Bestimmung des Kristallwassers wurde Na₂CO₃ · H₂O 30 Min. über CaCl₂ getrocknet, weil es deutlich hygroskopisch war. Es hat unter diesen Bedingungen⁹ fast den theoretischen Kristallwasserwert (Na₂CO₃ · H₂O — 14,50%).

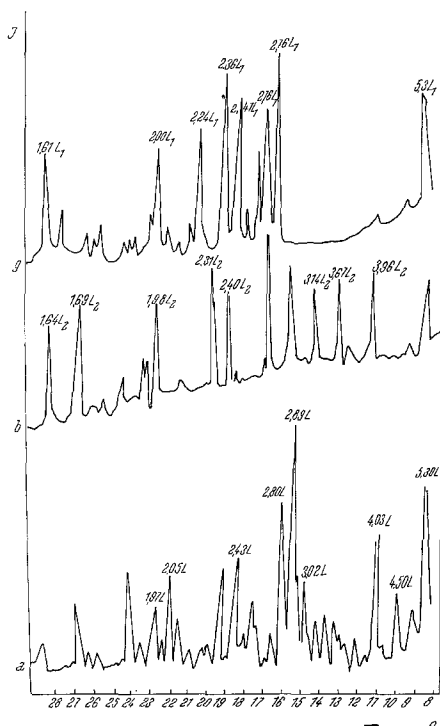


Abb. 1. Röntgenogramme. a) Na₂CO₃ · 10 H₂O (L₁); b) Na₂CO₃ · 7 H₂O (L₂); g) Na₂CO₃ · H₂O (L₁)

2. Der Übergang von Na₂CO₃ · 10 H₂O in Na₂CO₃ · 7 H₂O, d. h. die erste Entwässerungsstufe — verbunden mit struktureller Änderung — ist von einer sprunghaften Verminderung der Verunreinigung in der Kristallmasse begleitet.

3. Die Abnahme der Verunreinigung in den Kristallhydraten selbst, z. B. für das Heptahydrat im Temperaturintervall 32,6° bis 34,6° C, geht sehr langsam vor sich, da sie ausschließlich mit einer Desorption der Verunreinigung verbunden ist.

4. Während der zweiten Entwässerungsstufe, bei der Na₂CO₃ · 7 H₂O in Na₂CO₃ · H₂O übergeht, ist keine sprunghafte Verminderung der

Verunreinigung zu beobachten, da in diesem Fall keine strukturelle Änderung stattfindet. Im Gegenteil wird bei diesem Übergang eine kleine Zunahme des Verunreinigungsgehalts festgestellt, der danach wiederum vermindert wird. Diese kleine Zunahme ist vermutlich der Adsorption der Verunreinigung an dem frisch erhaltenen Monokristall-

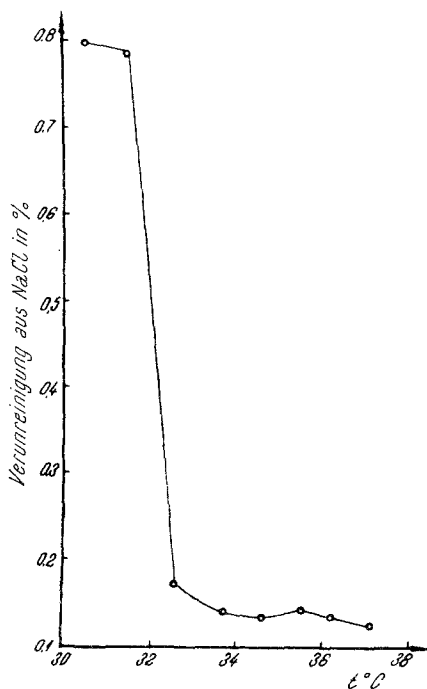


Abb. 2a

hydrat zuzuschreiben, welches dann bei der Alterung sowie mit Erhöhung der Temperatur von der Beimengung befreit wird.

Anschließend untersuchten wir die Änderung an Verunreinigung in der Kristallmasse bei der isothermen Entwässerung des $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ mit organischen Lösungsmitteln [CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, Aceton und $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ (p. a. Merck)].

Dabei wurde das $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ unmittelbar vor den Versuchen künstlich verunreinigt. Dann wurde der Kristallwassergehalt bestimmt und wurden die Röntgenogramme aufgenommen. Dies war notwendig, da — wie bekannt¹⁰ — sich $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ an der Luft verändert, wenn auch sehr langsam.

Im Zusammenhang mit der gestellten Frage war es vor allem von Interesse festzustellen, wie weit die Entwässerung von $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ unter den experimentellen Bedingungen vor sich geht. Man findet in der

Literatur¹¹ Daten über die Entwässerung von $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ mit organischen Lösungsmitteln, aber sie können keineswegs als eindeutig betrachtet werden. Daher haben wir eine Reihe von Versuchen durchgeführt, um zuverlässigere Daten über den Entwässerungsgrad bei $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ unter Wirkung von dem oben erwähnten organischen

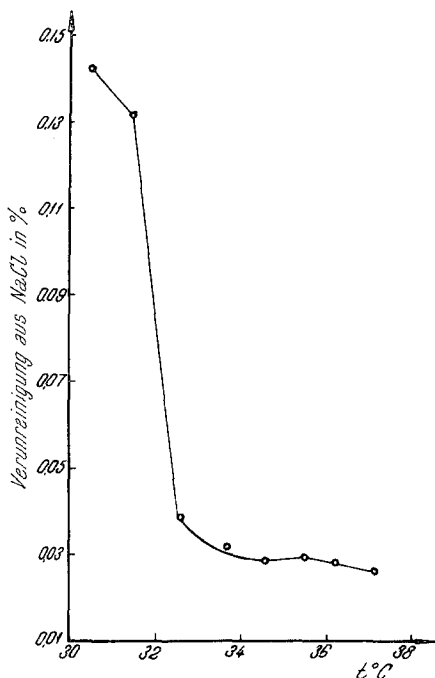


Abb. 2b

Lösungsmittel zu erhalten; wir verwendeten pro 3 g Salz 25 ml Lösungsmittel (Temp. $22 \pm 0,5$ °C). Die weiteren Versuchsbedingungen waren so, wie sie von uns früher beschrieben wurden¹.

Um die Geschwindigkeit des Entwässerungsprozesses bei den verwendeten Lösungsmitteln feststellen zu können, haben wir die Entwässerung mit jedem von ihnen für verschiedene Verweilzeit vorgenommen, nämlich $\frac{1}{2}$, 2, 3, 6 und 14 Stdn. Die Zusammensetzung der erhaltenen Kristallmasse wurde bestimmt, wie oben beschrieben.

Die aus der chemischen Analyse erhaltenen Daten sind in Tab. 2 zusammengestellt, während die Röntgenogramme des Ausgangs- bzw. des entwässerten Produktes, für verschiedene Verweilzeiten, in Abb. 3 mit CH_3OH als Entwässerungsmittel; Abb. 4 mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; Abb. 5 mit Aceton und Abb. 6 mit $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ gezeigt werden.

Tabelle 2

Entwässerungs- mittel	Prozentgehalt an Kristallwasser im behandelten Produkt nach:				
	1/2 Std.	2 Stdn.	3 Stdn.	6 Stdn.	14 Stdn.
CH ₃ OH	14,58	14,60	14,52		
C ₂ H ₅ OH	23,60	18,50	14,50	14,48	14,51
Aceton	58,26	52,81	41,80	30,82	21,40
C ₃ H ₇ OH	59,81	55,40	50,20	48,20	48,12

Der experimentell ermittelte Gehalt an Kristallwasser im Ausgangs-Dekahydrat betrug 63,80%.

Wie aus Tab. 2 und Abb. 3—6 zu ersehen ist, wird Na₂CO₃ · 10 H₂O bei den verwendeten Arbeitsbedingungen von CH₃OH und C₂H₅OH bis zu Na₂CO₃ · H₂O entwässert, wobei der Prozeß mit CH₃OH bis zum Monohydrat 1/2 Stde. dauert, während mit C₂H₅OH dazu ungefähr 3 Stdn. notwendig sind. Mit Aceton und C₃H₇OH geht der Entwässerungsprozeß nicht einmal innerhalb 14 Stdn. so weit. In den entsprechenden Röntgenogrammen beobachtet man Peaks sowohl bei dem Dekahydrat, als auch bei dem Monohydrat. Auf Grund der chemischen Analyse sowie aus den Röntgenogrammen kann man schließen, daß mit Aceton der Entwässerungsprozeß — in der von uns untersuchten Zeitdauer — weiter fortschreitet als mit C₃H₇OH; ein definiertes Hydrat wird nicht erreicht.

Ehe wir an die Untersuchung der Gehaltsänderung an Verunreinigung, welche den Entwässerungsprozeß begleitet, herangingen, prüften wir, ob das von uns bei der Entwässerung des Na₂CO₃ · 10 H₂O gewählte Verhältnis zwischen Hydrat (verunreinigt mit NaCl) und Entwässerungsmittel (3 g Dekahydrat/25 ml Entwässerungsmittel) in unserem Falle günstig ist. Wie schon früher festgestellt wurde¹, erzielt man bei der Entwässerung eine gute Reinigung, wenn die flüssige Phase des untersuchten Systems „wasserfreies Produkt/Lösung“ an der entsprechenden Verunreinigung nicht gesättigt ist.

Deshalb bestimmten wir die Löslichkeit des NaCl bei 22 ± 0,5 °C in der flüssigen Phase folgender Systeme: Na₂CO₃ · 10 H₂O/CH₃OH/NaCl; Na₂CO₃ · 10 H₂O/C₂H₅OH/NaCl; Na₂CO₃ · 10 H₂O/Aceton/NaCl; Na₂CO₃ · 10 H₂O/C₃H₇OH/NaCl. Offenbar stellte die flüssige Phase eine gesättigte Alkohol-wäßrige bzw. Aceton-wäßrige Lösung von NaCl wie auch von Na₂CO₃ dar.

Die erhaltenen experimentellen Daten sind in Tab. 3 angeführt. Daraus kann man diejenigen Höchstwerte der NaCl-Verunreinigung des Na₂CO₃ · 10 H₂O beim oben erwähnten Verhältnis Hydrat/Entwässerungsmittel berechnen, bei denen die Reinigung des Salzes optimal ist.

Auf Grund dieser Daten haben wir weiterhin den Verlauf des Entwässerungsprozesses bei Na₂CO₃ · 10 H₂O mit den oben genannten Entwässerungsmitteln untersucht und den Verunreinigungsgehalt in den entwässerten Produkten bestimmt. Der Zweck dieser Versuche war einerseits, die erwartete Korrelation zwischen der in diesem Fall auch mit einer strukturellen Änderung verbundenen Entwässerung und dem

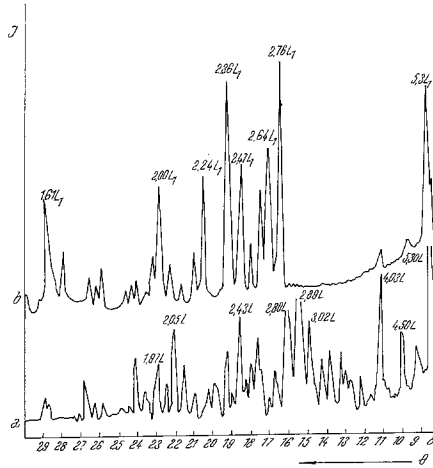


Abb. 3. Röntgenogramme. a) ursprüngliches $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$; b) mit CH_3OH $\frac{1}{2}$ Stde. entwässert (L_1)

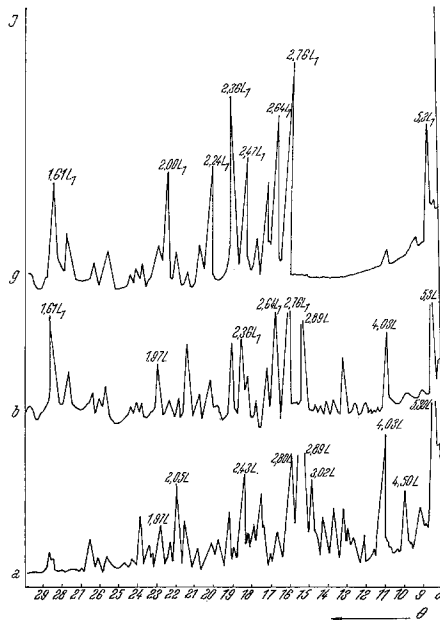


Abb. 4. Röntgenogramme. a) ursprüngliches $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$; b) mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ $\frac{1}{2}$ Stde. entwässert (L und L_1); g) 3 Stdn. entwässert (L_1)

Effekt der Reinigung zu bestätigen, sowie andererseits, den Reinigungskoeffizienten¹ W zu bestimmen.

Das ursprüngliche $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ wurde mit 0,4283% NaCl verunreinigt. Bei dieser Verunreinigungsmenge wurde die obenerwähnte Bedingung — berechnet für 3 g Dekahydrat — erfüllt.

Die erhaltenen Ergebnisse, zusammen mit den berechneten entsprechenden *W*-Werten, sind für CH_3OH und $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ in Tab. 4 bzw. für Aceton und $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ in Tab. 5 enthalten.

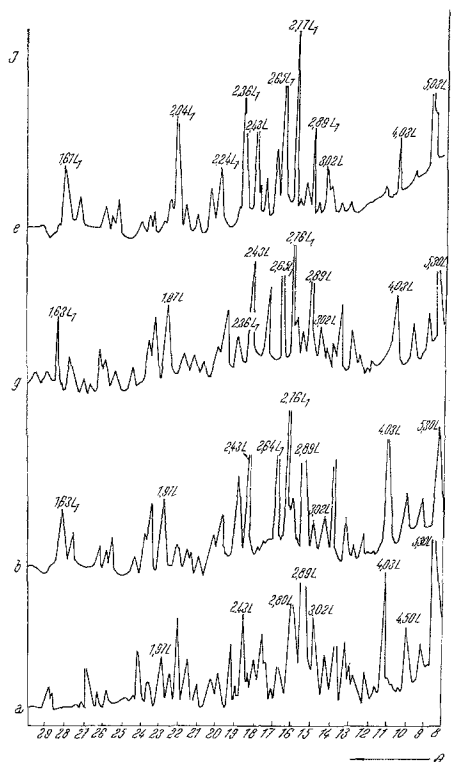


Abb. 5. Röntgenogramme. a) ursprüngliches $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$; b) mit Aceton 3 Stdn. entwässert (*L* und *L*₁); g) 6 Stdn. entwässert (*L* und *L*₁); e) 12 Stdn. entwässert (*L* und *L*₁)

Aus diesen Daten ersieht man, daß bei der Entwässerung von $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ unter Wirkung von organischen Lösungsmitteln — analog wie bei $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ — eine Korrelation zwischen dem mit struktureller Änderung verbundenen Entwässerungsprozeß und der Verminderung der Verunreinigung im entwässerten Produkt festzustellen ist.

Bei CH_3OH und $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, bei denen der Entwässerungsprozeß bis zur $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Bildung abläuft, ist der Reinigungseffekt am größten. Bei Aceton und $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ nimmt die Verunreinigung im Verlauf des Entwässerungsprozesses ab. Dabei ist (Tab. 2 und Abb. 5) bei Aceton

(bei dem dieser Prozeß weiter fortschreitet) die Reinigung vollständiger als bei C_3H_7OH . Diese Tatsache weist eindeutig darauf hin, daß der mit einer strukturellen Änderung verbundene Entwässerungsprozeß bei

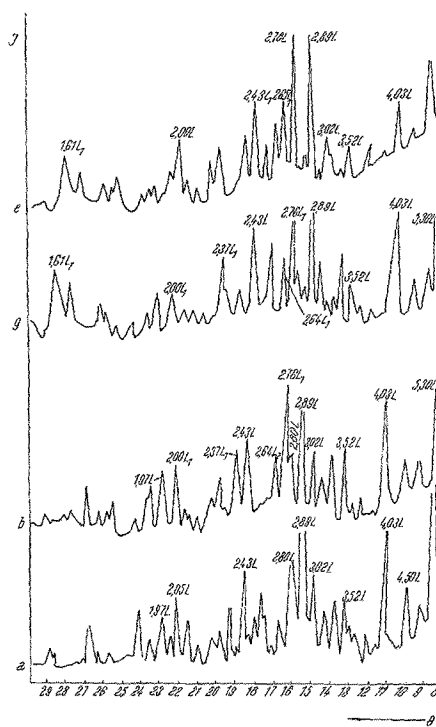


Abb. 6. Röntgenogramme. a) ursprüngliches $Na_2CO_3 \cdot 10 H_2O$; b) mit C_3H_7OH 3 Stdn. entwässert (L und L_1); g) 6 Stdn. entwässert (L und L_1); e) 12 Stdn. entwässert (L und L_1)

Tabelle 3

Entwässerungs- mittel	Gramm NaCl in 100 ml flüssige Phase (gesättigte Lösung)
CH_3OH	1,40
C_2H_5OH	0,18
Aceton	0,04
C_3H_7OH	0,19

Kristallhydraten den beobachteten Reinigungseffekt bedingt, wobei der W -Wert um so höher ist, je vollständiger dieser Prozeß abläuft. Zu dem gleichen Ergebnis kommt man, wenn man die W -Werte für eine und dieselbe ursprüngliche Verunreinigungsmenge in zwei verschiedenen

Kristallhydraten vergleicht, welche mit demselben Entwässerungsmittel bis zu verschiedenem Grade — bei sonst gleichen Bedingungen — entwässert werden.

Tabelle 4

Ent- wässerungs- dauer, Stdn.	Entwässerungsmittel			
	CH ₃ OH		C ₂ H ₅ OH	
	Verunreinigung, %	W	Verunreinigung, %	W
1/2	0,0104	41,1	0,0237	18,0
2	0,0091	47,0	0,0123	34,8
3	0,0083	51,6	0,0089	48,1
6	0,0081	52,2	0,0086	49,0
14	0,0081	52,2	0,0087	48,8

Tabelle 5

Ent- wässerungs- dauer, Stdn.	Entwässerungsmittel			
	Aceton		C ₃ H ₇ OH	
	Verunreinigung, %	W	Verunreinigung, %	W
1/2	0,0419	10,2	0,0603	7,1
2	0,0262	16,3	0,0374	11,4
3	0,0193	22,1	0,0289	14,8
6	0,0155	27,5	0,0267	15,9
14	0,0134	32,8	0,0265	16,1

Zur Illustration sind in Tab. 6 die Ergebnisse über die NaCl-Verunreinigung im entwässerten Produkt bzw. *W* für Na₂SO₄ · 10 H₂O und Na₂CO₃ · 10 H₂O zusammengestellt worden. Beim ersteren verläuft der Entwässerungsprozeß mit C₂H₅OH als Entwässerungsmittel bis zu Na₂SO₄, beim letzteren aber bis zu Na₂CO₃ · H₂O. Alle sonstigen Bedingungen der Entwässerung sind die gleichen. Die Daten für Na₂SO₄ · 10 H₂O wurden aus Abb. 2 des Beitrags² entnommen, und zwar so, daß die Ausgangskonzentration der Verunreinigung in den beiden verglichenen Kristallhydraten 0,4283% ist.

Tabelle 6

Kristallhydrat	Prozentgehalt der Verunreinigung im Produkt		W
Na ₂ SO ₄ · 10 H ₂ O	0,0070	(Na ₂ SO ₄)	61,2
Na ₂ CO ₃ · 10 H ₂ O	0,0089	(Na ₂ CO ₃ · H ₂ O)	48,1

Diese Ergebnisse sprechen eindeutig dafür, daß der Reinigungseffekt, welcher den Entwässerungsprozeß der Kristallhydrate begleitet, um so stärker ausgeprägt ist, je vollständiger die Entwässerung — selbstverständlich beim Vorhandensein der entsprechenden strukturellen Änderung — fortgeschritten ist.

Es ist von Interesse, weiterhin zu verfolgen, wie sich die Verunreinigung verhält, wenn die Kristallhydrate und ihre entwässerten Produkte Löslichkeitskurven mit demselben Vorzeichen besitzen. Dies wird Gegenstand einer künftigen Mitteilung sein.

Literatur

- ¹ N. Kolarow und M. Manewa, Mh. Chem. **102**, 200 (1971).
- ² N. Kolarow und M. Manewa, Mh. Chem. **101**, 1751 (1970).
- ³ H. Phipps und J. Reedly, J. Physic. Chem. **40**, 89 (1936).
- ⁴ Д. Болу, Колориметрические-фотометрические методы определения неметаллов, стр. 179, Москва (1963).
- ⁵ E. Dieckinson und F. Mueller, J. Amer. chem. Soc. **29**, 1381 (1907).
- ⁶ H. Loewel, Ann. Chim. Phys. **3**, 349 (1851); Gmelin, Handbuch d. anorg. Chem., 8. Aufl., Bd. 20, 728 (1927).
- ⁷ Л. Миркин, Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов, стр. 507, Москва (1961).
- ⁸ H. Dunsmore und J. Speakman, Acta Cryst. **17**, 932 (1964).
- ⁹ W. Ludakens und T. Thirumachandran, Chem. Ind. [London] **1954**, 1265; Gmelin, Handbuch d. anorg. Chem., 8. Aufl., Bd. 20, 1334 (1966).
- ¹⁰ A. Rakousine, Bull. Soc. Chim. France [4], **43**, 744 (1928).
- ¹¹ M. Racusin und D. Brodski, Z. angew. Chem. **39**, 1346 (1926); **40**, 110, 836 (1927); Gmelin, Handbuch d. anorg. Chem., 8. Aufl., Bd. 20, 756 (1927); J. Davis und J. Hill, J. Amer. Chem. Soc. **49**, 3115 (1927); H. Schneider, Z. anal. Chem. **135**, 191 (1952); Г. Б. Зейфел, Ж. неорг. хим. **2**, 1055 (1957).