

Entwässerung von Kristallhydraten als Verfahren zur Reinigung von Salzen, 6. Mitt.:

Entwässerung von $\text{NaBr} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ mit organischen Lösungsmitteln sowie bei der Temperatur des Übergangs in seiner gesättigten Lösung

Von

M. Manewa

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

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 28. Mai 1971)

Dehydration of Crystal Hydrates as a Method of Purifying Salts, VI: Dehydration of $\text{NaBr} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ with Organic Solvents, also at the Temperature of Its Transformation to a Saturated Solution

The alteration of the content of the non-isomorphous contaminants Na_2CrO_4 and Na_2SO_4 during the dehydration of $\text{NaBr} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in its saturated solution at the transition temperature has been investigated. Further, the dehydration process of this crystal hydrate under the action of solvents ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, acetone, isopropyl alcohol), as well as the behaviour of the Na_2CrO_4 contaminant during the dehydration of $\text{NaBr} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, were studied. It was established that the course of the solubility curve of a hydrated salt has no influence upon the observed purification effect of the crystalline mass at the transition temperature in the saturated solution, if there is structural alteration of the crystal lattice. Simultaneously with the other factors, the amount of crystal water, given off during the dehydration of $\text{NaBr} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, also has a certain influence upon the purification effect.

Es wurde die Gehaltsänderung an nicht-isomorpher Verunreinigung mit Na_2CrO_4 bzw. Na_2SO_4 bei der Entwässerung von $\text{NaBr} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in seiner gesätt. Lösung bei der Übergangstemperatur untersucht. Ferner wurde der Entwässerungsprozeß dieses Kristallhydrats unter Wirkung von geeigneten Lösungsmitteln ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, Aceton, Isopropylalkohol) sowie das Verhalten der Verunreinigung an Na_2CrO_4 bei der Entwässerung von $\text{NaBr} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ verfolgt. Es wurde festgestellt, daß der Verlauf der Löslichkeitskurve eines Salz-Kristallhydrats keinen Einfluß auf den beobachteten Reinigungseffekt der Kristallmasse bei der

Übergangstemperatur in der gesätt. Lösung ausübt, wenn eine strukturelle Änderung des Kristallgitters vorhanden ist. Zusammen mit den sonstigen Faktoren hat auch die Menge des bei dem Entwässerungsprozeß des $\text{NaBr} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ abgeschiedenen Kristallwassers einen gewissen Einfluß auf den Reinigungseffekt.

Im Zusammenhang mit den früher durchgeführten Untersuchungen¹⁻³ über die Möglichkeit, die Entwässerung von Kristallhydraten — begleitet von einer strukturellen Änderung des Kristallgitters — als Verfahren zur Reinigung von Salzen zu verwenden, war es von Interesse, diese Möglichkeit auch bei der Entwässerung des $\text{NaBr} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ zu untersuchen, welche ebenfalls mit entsprechender struktureller Änderung verbunden ist^{4, 5}.

Diese Frage bot Interesse, weil die Löslichkeitskurve des NaBr sich von denen der bisher untersuchten Kristallhydrate unterscheidet. Während sie bei NaBr ihren Verlauf auch oberhalb der Übergangstemperatur beibehält (die Löslichkeit des Kristallhydrats sowie des wasserfreien Salzes erhöht sich mit der Temperaturerhöhung), ändert sich das Vorzeichen der Löslichkeitskurve des Na_2SO_4 bei der Übergangstemperatur (die Löslichkeit des $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ erhöht sich, während die des Na_2SO_4 sich bei steigender Temperatur vermindert). Im allgemeinen verläuft auch die Löslichkeitskurve des Na_2CO_3 analog zu der des Na_2SO_4 .

Es schien nicht ausgeschlossen, daß bei Kristallhydraten mit einer Löslichkeitskurve des NaBr -Typs die Verunreinigung der Kristallmasse bei der Entwässerung in der gesättigten Lösung — bei der Temperatur des Übergangs — in anderer Weise geändert wird, als dies bei den bisher untersuchten Kristallhydraten der Fall ist.

Andererseits hat $\text{NaBr} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ einen niedrigeren Wassergehalt und ist an Kristallwasser ärmer. Daher war es von Interesse zu untersuchen, ob die Kristallwassermenge einen Einfluß auf den Reinigungseffekt beim Vorhandensein von struktureller Änderung ausübt.

Wir stellten uns daher als Aufgabe, die Änderung des Verunreinigungsgehalts in der Kristallmasse bei der Entwässerung des $\text{NaBr} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in seiner gesättigten Lösung bei der Übergangstemperatur zu verfolgen sowie die Verunreinigungsänderung bei der isothermen Entwässerung des $\text{NaBr} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ mit organischen Lösungsmitteln. Zur zweiten Frage gehörte auch die Untersuchung des eigentlichen Entwässerungsprozesses beim $\text{NaBr} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, mit dem Ziel, unter den gewählten Bedingungen festzustellen, welche der Entwässerungsmittel zweckmäßig erscheinen und bei welchen davon der Entwässerungsprozeß bis zum wasserfreien Salz abläuft, und schließlich die dazu nötige Zeit zu ermitteln.

In beiden Entwässerungsfällen wurde von $\text{NaBr} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (p. a. — Merck) ausgegangen, welches dann künstlich verunreinigt wurde — in dem einen Versuch mit Na_2CrO_4 , in einem anderen mit Na_2SO_4 . Sowohl Na_2CrO_4 als auch Na_2SO_4 bilden keine Mischkristalle und auch keine chemische Verbindung mit dem Grundsatz. Die Verunreinigung an Na_2CrO_4 wurde kolorimetrisch⁶, die an Na_2SO_4 nephelometrisch⁷ bestimmt. Das Ergebnis wurde in Gewichtsprozenten, bezogen auf das wasserfreie Salz, ausgedrückt.

Zunächst untersuchten wir die Änderung der Menge an Verunreinigung in der Kristallmasse bei der Entwässerung von $\text{NaBr} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in seiner gesättigten Lösung bei einer Temperaturerhöhung von etwa 1 °C im Temperaturintervall von 47,8 °C bis 52,3 °C; welches nach Literaturangaben⁸ auch die Übergangstemperatur des $\text{NaBr} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (50,50 °C) in das wasserfreie Salz einschließt.

Die Bereitung des Ausgangssystems sowie die experimentellen Bedingungen waren dieselben wie in³, mit dem Unterschied, daß die gesätt. Ausgangslösung des NaBr bei 80 °C hergestellt und dann bei 30 °C kristallisieren gelassen wurde. Die Arbeitstemperaturen berücksichtigten Übergangstemperatur des $\text{NaBr} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ wie auch die Tatsache, daß diese Temperatur von der Anwesenheit der Verunreinigungen stark beeinflusst wird⁹. Es ist experimentell festgestellt worden, daß bei den Konzentrationen an Verunreinigung, mit denen wir arbeiteten, eine Erniedrigung von etwa 0,9 bis 1 °C erhalten wird.

Die Bestimmung der Kristallphasecharakteristik vor und nach der Übergangstemperatur wurde wie in³ vorgenommen.

Die Ergebnisse der chemischen Analyse, welche den vollkommenen Phasenübergang bei der Übergangstemperatur charakterisieren, sowie die entsprechende Verunreinigung der Kristallphase für jede der Arbeitstemperaturen sind getrennt für die zwei Verunreinigungen Na_2CrO_4 bzw. Na_2SO_4 zusammengestellt worden.

Aus diesen Daten, wie auch aus dem Vergleich zwischen ihnen und den Daten aus³, ist folgendes zu ersehen (Tab. 1):

Tabelle 1

Temp., °C	Kristall- wasser, %	Verunreinigungsgehalt, %		Zusammensetzung der festen Phase
		Na_2SO_4	Na_2CrO_4	
47,8	27,1	0,1611	0,1210	$\text{NaBr} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
48,9	26,8	0,1592	0,1210	$\text{NaBr} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
49,8	27,1	0,1548	0,1108	$\text{NaBr} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
50,3	1,6	0,0467	0,0331	NaBr
51,1	1,7	0,0411	0,0298	NaBr
52,3	1,9	0,0365	0,0221	NaBr

1. Die Entwässerung des $\text{NaBr} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in seiner gesättigten Lösung bei der Übergangstemperatur ist von einer bedeutenden Verminderung der Verunreinigung in der Kristallphase begleitet.

2. Die Verminderung an Verunreinigung bei der Übergangstemperatur, verbunden mit struktureller Änderung des Kristallgitters, ist vom Verlauf der Löslichkeitskurve unabhängig.

Die weiteren Untersuchungen waren auf Erforschung der Verunreinigungsänderung in der Kristallmasse bei der isothermen Entwässerung des $\text{NaBr} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ mit organischen Lösungsmitteln ausgerichtet. Als solche wurden in diesem Fall $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, Aceton und $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ gewählt. Es wurden keine Versuche mit CH_3OH vorgenommen, wegen der bedeutenden Löslichkeit des NaBr in diesem Lösungsmittel¹⁰ — 16,8 g NaBr in 100 ml CH_3OH bei 20 °C.

Zunächst wurde das ursprüngliche, künstlich verunreinigte $\text{NaBr} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ durch Bestimmung des darin enthaltenen Kristallwassers, wie auch röntgenographisch, definiert. Da in der vorhandenen Handbuchliteratur keine Daten über die Zwischenflächenabstände des $\text{NaBr} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ angeführt sind, wurde sein (vollkommen reproduzierbares) Röntgenogramm mehrmals aufgenommen. Die Anwesenheit von Kristallwasser wurde auch durch Aufnahme der IR-Spektren nachgewiesen, in dem Gebiet, wo dieses sein charakteristisches Maximum zeigt¹¹.

Es wurde eine weitere Versuchsserie durchgeführt, mit dem Ziel, den Entwässerungsprozeß des $\text{NaBr} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ unter unseren experimentellen Bedingungen zu untersuchen. Das gewählte Verhältnis zwischen Entwässerungsmittel und Salz war 3 g Salz/25 ml Entwässerungsmittel bei einer Temperatur von $22 \pm 0,5$ °C. Die Bedingungen waren dieselben, wie in ³.

Der Entwässerungsprozeß wurde mit jedem der drei gewählten Entwässerungsmittel für drei verschiedene Zeiten — 3, 14 und 48 Std. — vorgenommen. Die Zusammensetzung der erhaltenen entwässerten Masse wurde nach den oben beschriebenen Methoden bestimmt.

Die Mengen des in den einzelnen Proben enthaltenen Kristallwassers sind in Tab. 2 zusammengestellt; die Röntgenogramme für das ursprüngliche und die verschieden lang entwässerten Produkte auf Abb. 1 für

Tabelle 2

Entwässerungs- mittel	Prozentgehalt an Kristallwasser im behandelten Produkt für verschiedene Zeitdauer, Stunden		
	3	14	48
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	7,4	1,6	1,5
Aceton	24,2	18,4	17,9
$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	27,1	23,1	23,3

C_2H_5OH als Entwässerungsmittel, Abb. 2 für Aceton und Abb. 3 für Isopropylalkohol wiedergegeben.

Der theoretische Gehalt an Kristallwasser im Ausgangskristallhydrat $NaBr \cdot 2 H_2O$ beträgt 25,9%, während wir experimentell im frisch erhaltenen Kristallhydrat 27,4% fanden. Der Unterschied ist auf die die Kristalloberfläche benetzende Mutterlauge zurückzuführen.

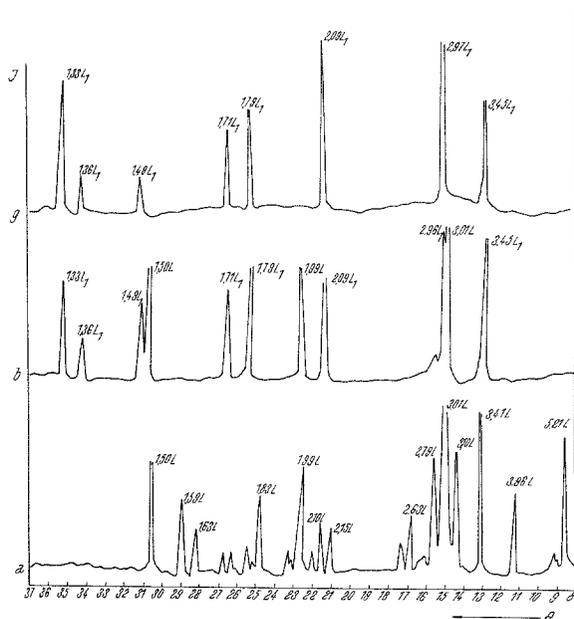


Abb. 1. Röntgenogramme: a) Ursprüngliches $NaBr \cdot 2 H_2O$ (L), b) mit C_2H_5OH 3 Stdn. entwässert (L und L_1); g) mit C_2H_5OH 14 Stdn. entwässert (L und L_1)

Wie aus Tab. 2 und den Abb. 1—3 zu ersehen ist, wird $NaBr \cdot 2 H_2O$ bei den verwendeten Versuchsbedingungen unter Wirkung von C_2H_5OH innerhalb 14 Stdn. bis zum wasserfreien Salz entwässert. Beim Aceton und C_3H_7OH läuft der Entwässerungsprozeß nicht zu Ende, auch nicht nach 48 Stdn. Bei den zwei letztgenannten Fällen beobachtet man in den entsprechenden Röntgenogrammen die charakteristischen Peaks, sowohl des $NaBr \cdot 2 H_2O$ als auch des $NaBr$. Das Einsetzen des Entwässerungsprozesses wird sehr gut durch Spaltung eines der höheren Peaks für $NaBr \cdot 2 H_2O$ charakterisiert, welcher sich in der Nähe von einem $NaBr$ -Peak befindet. Aus der Zusammenschau der für das Kristallwasser erhaltenen Daten mit den entsprechenden Röntgenogrammen kann geschlossen werden, daß der Entwässerungsprozeß beim Aceton

vollkommener abläuft als beim C_3H_7OH . Jedoch wird ein definiertes entwässertes Produkt in diesen beiden Fällen nicht erreicht.

Die folgende Versuchsserie zielte auf die Bestimmung der Löslichkeit der Verunreinigung an Na_2CrO_4 bzw. an Na_2SO_4 in der flüssigen Phase bei $22 \pm 0,5$ °C, welche eine wäßrig-alkohol. bzw. wäßrig-acetonische gesätt. Lösung folgender Systeme darstellte: $NaBr \cdot 2 H_2O - C_2H_5OH -$

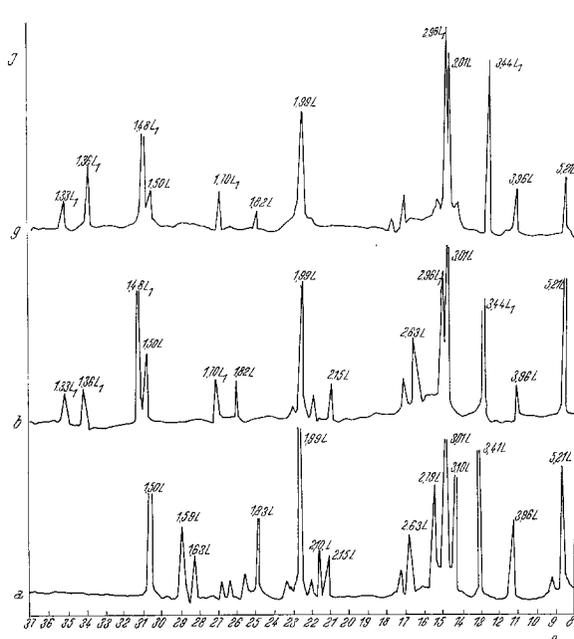


Abb. 2. Röntgenogramme: a) Ursprüngliches $NaBr \cdot 2 H_2O$ (L); b) mit Aceton 14 Stdn. entwässert (L und L_1); g) mit Aceton 48 Stdn. entwässert (L und L_1)

Na_2CrO_4 ; $NaBr \cdot 2 H_2O - Aceton - Na_2CrO_4$; $NaBr \cdot 2 H_2O - C_3H_7OH - Na_2CrO_4$; $NaBr \cdot 2 H_2O - C_2H_5OH - Na_2SO_4$; $NaBr \cdot 2 H_2O - Aceton - Na_2SO_4$; $NaBr \cdot 2 H_2O - C_3H_7OH - Na_2SO_4$.

Diese Versuche waren notwendig, weil man¹ den besten Reinigungseffekt dann erhält, wenn die flüssige Phase des untersuchten Systems (entwässertes Produkt/Lösung) an der entsprechenden Verunreinigung nicht gesättigt ist.

Die aus dieser Versuchsserie erhaltenen Daten sind in Tab. 3 wiedergegeben. Diese Daten ermöglichen die Berechnung derjenigen Verunreinigungsmenge im ursprünglichen Kristallhydrat, bei welcher die während der Entwässerung erhaltene flüssige Phase an der entsprechenden Verunreinigung nicht gesättigt ist. Daraus ersieht man auch, daß

die Löslichkeit der beiden Verunreinigungen in der flüssigen Phase verschieden, jedoch im allgemeinen klein ist.

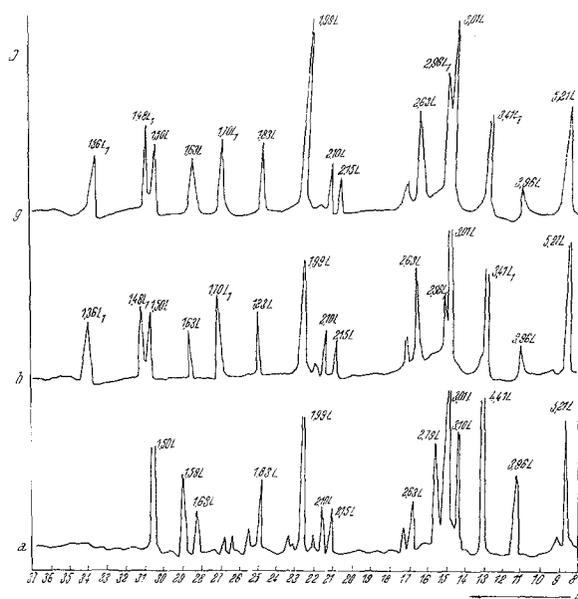


Abb. 3. Röntgenogramme: a) Ursprüngliches $\text{NaBr} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (L); b) mit $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ 14 Stdn. entwässert (L und L_1); g) mit $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ 48 Stdn. entwässert (L und L_1)

Tabelle 3

Entwässerungsmittel	Na_2CrO_4 -Gehalt in der flüssigen Phase, g/100 ml	Na_2SO_4 -Gehalt in der flüssigen Phase, g/100 ml
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	0,0088	0,0020
Aceton	0,0002	0,0002
$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	0,0058	0,0014

Bei der folgenden Versuchsserie, in welcher die Verunreinigungsänderung bzw. die Änderung des Reinigungskoeffizienten W bei der Entwässerung des $\text{NaBr} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ bestimmt wurden, war das Ausgangskristallhydrat mit je 0,0678% Na_2CrO_4 verunreinigt. Diese Menge entspricht der oben angeführten Löslichkeit des Chromats in den bei der Entwässerung erhaltenen flüssigen Systemen. Es wurde keine Analog-Versuchsserie mit der Na_2SO_4 -Verunreinigung in den drei Lösungsmitteln, auch keine mit Aceton als Lösungsmittel und Na_2CrO_4 als

Verunreinigung durchgeführt, wegen ihrer zu kleinen Löslichkeit in den entsprechenden flüssigen Systemen.

Die erhaltenen Ergebnisse über den Verunreinigungsgehalt in der entwässerten Kristallmasse sowie die berechneten W -Werte sind in Tab. 4 angeführt. Aus dieser ersieht man folgendes:

1. Mit C_2H_5OH als Entwässerungsmittel und Na_2CrO_4 als Verunreinigung, wo der Entwässerungsprozeß bis zum wasserfreien Salz abläuft und dabei die Verunreinigungsmenge mit deren Löslichkeit in dem gebildeten flüssigen System berücksichtigt ist, ist der Reinigungseffekt der beste.

Tabelle 4

Dauer der Ent- wässerung, Stunden	Entwässerungsmittel			
	C_2H_5OH Verunreinigung, %	W	C_3H_7OH Verunreinigung, %	W
3	0,0321	2,1	0,0667	—
14	0,0125	5,4	0,0282	2,4
48	0,0121	5,6	0,0304	2,2

2. Unabhängig von der Natur der Verunreinigung fällt auf, daß bei der Entwässerung des $NaBr \cdot 2 H_2O$ mit organischen Lösungsmitteln der Reinigungseffekt kleiner ist als bei den bisher erforschten Kristallhydraten^{1, 3} — für sonst gleiche Entwässerungsbedingungen. Ohne daß man die Bedeutung der Natur des verunreinigenden Salzes vernachlässigt, ist diese Tatsache sowohl der kleineren Menge des „entzogenen“ Kristallwassers als auch der kleinen, im Ausgangskristallhydrat enthaltenen Verunreinigungsmenge zu verdanken, welche — wie in¹⁰ festgestellt wurde — einen wesentlichen Einfluß auf den Reinigungseffekt auszuüben vermag, allerdings in Fällen, bei denen eine strukturelle Änderung eintritt.

Unter der Bedingung, daß die Verunreinigung des Kristallhydrats sehr wenig in der flüssigen Phase löslich ist, müßte folgen, daß während des Entwässerungsprozesses — bei entsprechender Änderung des Kristallgitters — die Verunreinigung, indem sie mit dem Kristallwasser „entzogen“ wird, sich an der Kristallmassenoberfläche ablagert. Darüber stehen uns schon einige Daten zur Verfügung, welche aber Gegenstand einer künftigen Mitteilung sein werden.

Literatur

- ¹ N. Kolarow und M. Manewa, Mh. Chem. **101**, 1751 (1970).
² N. Kolarow und M. Manewa, Mh. Chem. **102**, 200 (1971).

- ³ *M. Manewa* und *N. Kolarow*, Jahrbuch Chem.-techn. Inst. Sofia (im Druck).
- ⁴ Handbuch des Chemikers, 1. Bd. Chimija. Moskau-Leningrad. 1966.
- ⁵ *J. Culot* und *T. Piret*, Bull. Soc. franç. Minér. Crist. **85**, 282 (1962).
- ⁶ *E. Sandel*, Kolorimetritscheskie metod'i opredelenija sledov metallov [Russ.] S. 353. Moskau: Mir-Verlag. 1964..
- ⁷ *H. J. Keily* und *L. B. Rogers*, Anal. Chem. **27**, 759 (1955).
- ⁸ *B. Markov*, Ukr. Chim. J. [Russ.] **23**, 703 (1957).
- ⁹ *J. Dawson*, J. Chem. Soc. **93**, 347 (1908).
- ¹⁰ Handbuch des Chemikers, 3. Bd., S. 293. Leningrad: Chimija-Verlag. 1964.
- ¹¹ *K. Launson*, Infrakrasn'ie spektr'i pogloscht. neorg. weschestw, S. 150. Moskau: Mir-Verlag. 1966.