

Entwässerung von Kristallhydraten als Verfahren zur Reinigung von Salzen, 7. Mitt.:

Über die Änderung der isomorphen Verunreinigung bei der Entwässerung von $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ in dessen gesättigter Lösung bei der Übergangstemperatur sowie durch organische Flüssigkeiten

Von

N. Kolarow und **M. Manewa**

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

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 28. Juni 1971)

Dehydration of Crystal Hydrates as a Method of Purifying Salts, VII: Investigation of the Alteration of Isomorphous Contaminant Content during the Dehydration of $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ in Its Saturated Solution at the Transition Temperatur and by Employing Organic Solvents

The change in the content of isomorphous contaminant of the two systems $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ and $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ during dehydration has been investigated both in their saturated solution at the temperature of transition and by the solvents CH_3OH and $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

The dehydration process, carried out by either method mentioned, is accompanied with a decrease of the isomorphous contaminant content in the crystalline mass. The coefficient of purification (W) depends on the nature of the isomorphous contaminant and its concentration in the initial crystalhydrate. In the case, when dehydration takes place under the action of organic solvents, W depends also on the nature of the dehydration agent itself, as well as on the solubility of the isomorphous contaminant in the employed solvent.

Es wurde die Gehaltsänderung der isomorphen Verunreinigung zweier Systeme: $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ während der Entwässerung sowohl in deren gesätt. Lösung bei der Übergangstemp. als auch durch Lösungsmittel (CH_3OH und $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) untersucht.

Der nach beiden genannten Methoden durchgeführte Entwässerungsprozeß ist von einer Verminderung der isomorphen Verunreinigung begleitet. Der Reinigungskoeffizient (W) hängt

mit der Beschaffenheit der isomorphen Verunreinigung und deren Konzentration im ursprünglichen Kristallhydrat zusammen. Wenn die Entwässerung unter Einwirkung organischer Lösungsmittel verläuft, ist W auch noch von der Natur des Entwässerungsmittels selbst sowie von der Löslichkeit der isomorphen Verunreinigung im verwendeten Lösungsmittel abhängig.

In vorangegangenen Abhandlungen¹⁻⁵ wurde die Änderung der Menge einer nichtisomorphen Verunreinigung während der Entwässerung einiger Kristallhydrate sowohl in deren gesättigter Lösung bei der Übergangstemperatur als auch durch geeignete organische Flüssigkeiten untersucht. Es zeigte sich, daß der Entwässerungsprozeß bei den Kristallhydraten, mit entsprechender Strukturänderung im Kristallgitter in Verbindung stehend, von einer erheblichen Herabsetzung der nichtisomorphen Verunreinigung begleitet ist.

Es interessierte weiter, die Änderung der Verunreinigung beim Entwässerungsprozeß der Kristallhydrate nach obigen zwei Verfahren zu studieren, wenn diese mit dem Grundsatz isomorph ist. Deshalb befaßten wir uns mit dem Kristallhydrat $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ und den isomorphen Beimengungen $\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ (stabil bis $19,4^\circ\text{C}$), die kolorimetrisch bestimmt^{6,7} und in Gewichtsprozenten gegenüber dem wasserfreien Salz angegeben wurden.

Zunächst untersuchten wir die Verunreinigungsänderung bei der Entwässerung beider oben genannten Systeme in ihren gesättigten Lösungen unter Steigerung der Temperatur um etwa 1°C im Temperaturbereich zwischen 29 und 35°C , worin die Übergangstemperatur des $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ im Na_2SO_4 ⁸ miteingeschlossen ist.

Die Herstellung des Ausgangssystems und die Bedingungen zur Durchführung der Experimente waren dieselben wie in ³; im Unterschied dazu wurden jetzt die Proben unter Vakuum bis zum möglichst vollständigen Abtrennen der Mutterlauge filtriert. Die Identifizierung der festen Phase vor und nach der Übergangstemperatur erfolgte ebenfalls wie in ³.

Es wurden drei Reihen von Versuchen mit unterschiedlicher Konzentration der isomorphen Verunreinigung durch $\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ im Ausgangskristallhydrat $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ (Abb. 1) sowie weitere drei mit Verunreinigung durch $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ (Abb. 2) durchgeführt.

Wir fanden, daß bei der Entwässerung des Kristallhydrats des Natriumsulfats in seiner gesättigten Lösung bei der Übergangstemperatur ($32,39^\circ\text{C}$) die Menge der isomorphen Verunreinigung wesentlich abnimmt, d. h., hier liegt der gleiche Reinigungseffekt vor wie bei der nichtisomorphen Verunreinigung¹⁻⁵. Dabei hängt der Effekt auch in diesem Falle von der isomorphen Verunreinigungsmenge im Ausgangskristallhydrat ab. Über $19,4^\circ\text{C}$ hinaus wird das isomorphe System $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ zu einem isodimorphen.

Die Werte des Reinigungskoeffizienten (W) für die unterschiedlichen Konzentrationen beider Verunreinigungen im Kristallhydrat sind in Tab. 1 zusammengestellt.

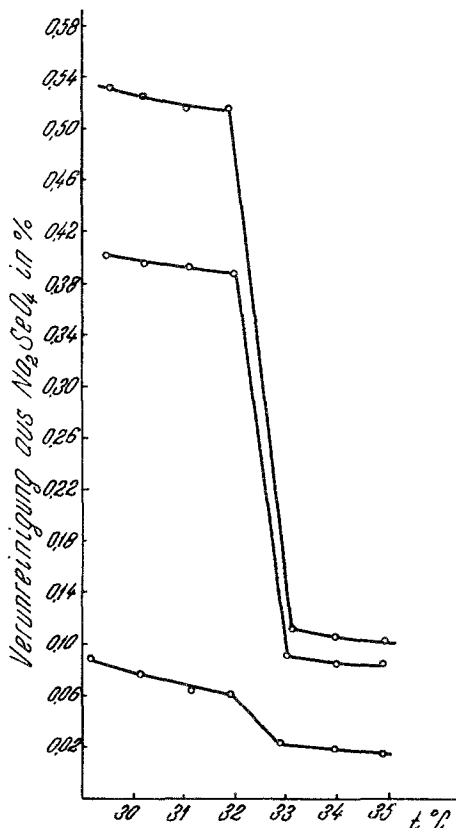


Abb. 1

Aus Tab. 1 ersieht man, daß der Reinigungskoeffizient bei der Entwässerung des Kristallhydrats des Natriumsulfats in dessen gesättigter Lösung bei der Übergangstemperatur und sonst gleichen Bedingungen von der Beschaffenheit der isomorphen Verunreinigung abhängig ist und sich außerdem mit sinkender Menge der isomorphen Beimengung im Ausgangssystem verringert.

Unsere weiteren Untersuchungen waren auf das Studium der Verunreinigungsänderung in der Kristallmasse bei isothermer Entwässerung des $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ durch organische, entwässernd wirkende Flüssigkeiten gerichtet. Als solche wurden angewandt CH_3OH und $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, bei denen, wie in ¹ festgestellt, die Entwässerung des $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ zu wasserfreiem

Salz innerhalb von 4 Stdn. vollkommen abgeschlossen ist. Das Verhältnis zwischen Entwässerungsmittel und Kristallhydrat wurde angesetzt: 3 g

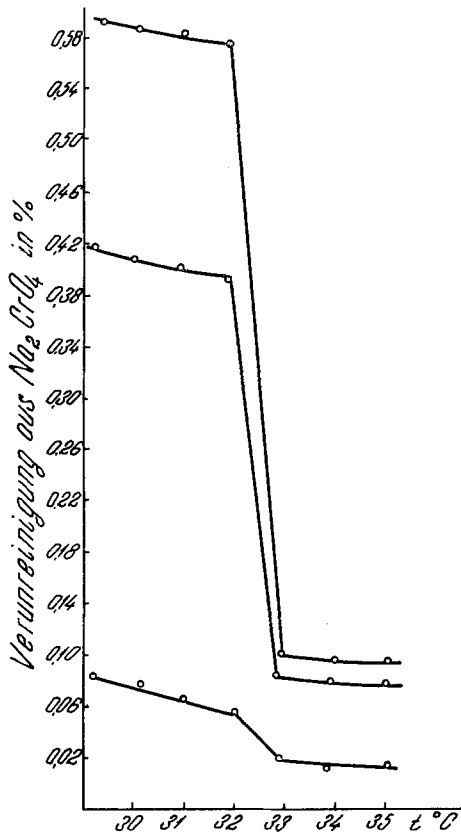


Abb. 2

Tabelle 1

Isomorphe Verunreinigung $\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$		Isomorphe Verunreinigung $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	
Verunreinigung im Ausgangskristallhydrat	W	Verunreinigung im Ausgangskristallhydrat	W
0,5142	4,60	0,5791	5,30
0,3843	4,18	0,3953	4,81
0,0601	2,80	0,0598	2,92

Kristallhydrat zu 25 ml Entwässerungsmittel bei einer Temperatur von $22 \pm 0,5$ °C. Das künstlich verunreinigte Ausgangs- $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ wurde durch Bestimmung seines Kristallwassers und Aufnahme seines infraroten Spektrums wie in ¹ identifiziert.

Ehe man an das Studium der Änderung der isomorphen Verunreinigung bei der Entwässerung durch organische Flüssigkeiten ging, wurden Versuche zwecks Bestimmung der Löslichkeit der einen wie der anderen Verunreinigung bei der oben angegebenen Temperatur in der flüssigen Phase vorgenommen, die eine gesättigte alkoholisch-wäßrige Lösung des verunreinigten und verunreinigenden Salzes darstellte. Wir stellten folgende Systeme her: 3 g $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ und 0,4 g wasserfreies Na_2SeO_4 , dann 3 g $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ und 0,4 g wasserfreies Na_2CrO_4 , die in 25 ml organisches Entwässerungsmittel gebracht wurden, und bestimmten die Löslichkeit von Na_2SeO_4 bzw. Na_2CrO_4 in der ^{1, 4} beschriebenen Weise. Die Anstellung dieser Versuche war durch die Tatsache erforderlich ^{1, 4}, daß zur Erzielung eines guten Reinigungseffektes beim Ablauf des Entwässerungsprozesses die flüssige Phase des zu untersuchenden Systems (entwässertes Produkt—Lösung) nicht gesättigt an der Verunreinigung für die untersuchte Temperatur sein muß.

Die erhaltenen Ergebnisse, umgerechnet auf 100 ml flüssiger Phase, sind in Tab. 2 für eine Temperatur von $22 \pm 0,5$ °C zusammengestellt.

Tabelle 2

Entwässerungsmittel	Gehalt an Na_2SeO_4 in g/100 ml flüssiger Phase	Gehalt an Na_2CrO_4 in g/100 ml flüssiger Phase
CH_3OH	0,0146	0,4611
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	0,0016	0,0129

Obige Angaben ermöglichen die Berechnung der Menge der Verunreinigung im Ausgangskristallhydrat, wobei die nach der Entwässerung des Kristallhydrats erhaltene flüssige Phase ungesättigt an der Verunreinigung bleibt. Sie lassen auch erkennen, daß die Löslichkeit der isomorphen Verunreinigung (Na_2SeO_4) in der flüssigen Phase, welche $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ enthält, für die angegebene Temperatur gering ist.

Unter Berücksichtigung dessen stellten wir die Systeme her: Grundsalz — isomorphe Beimengung ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, verunreinigt durch $\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, verunreinigt durch $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$) bei 15 °C, welche durch die oben erwähnten organischen flüssigen Systeme bei der angegebenen Temperatur entwässert wurden. Die Verunreinigungsmenge im Ausgangskristallhydrat richtete sich nach den Ergebnissen über die Löslichkeit beider Verunreinigungen in der Tab. 2.

Die für die isomorphe Verunreinigungsmenge im entwässerten Ausgangsprodukt erhaltenen Daten sowie die für W ermittelten Werte sind für die Verunreinigung Natriumselenat in der Tab. 3, für die Verunreinigung Natriumchromat in Tab. 4 zusammengestellt.

Tabelle 3

Gehalt der Verunreinigung im $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ in %	Entwässerungsmittel			
	CH_3OH		$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	
	Gehalt der Verunreinigung Na_2SeO_4 im wasserfr. Na_2SO_4 , %	W	Gehalt der Verunreinigung Na_2SeO_4 im wasserfr. Na_2SO_4 , %	W
0,1162	0,1071	10,8	—	—
0,0244	0,0032	7,5	0,0044	5,5
0,0172	0,0029	5,9	0,0031	4,9

Tabelle 4

Gehalt der Verunreinigung im $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ in %	Entwässerungsmittel			
	CH_3OH		$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	
	Gehalt der Verunreinigung Na_2CrO_4 im wasserfr. Na_2CrO_4 , %	W	Gehalt der Verunreinigung Na_2CrO_4 im wasserfr. Na_2SO_4 , %	W
0,1242	0,0009	138	0,0021	62,5
0,0855	0,0007	122	0,0018	47,4
0,0587	0,0005	117	0,0015	39,1

Aus den Tab. 3 und 4 geht hervor, daß

a) der Entwässerungsprozeß von $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ durch die organischen Entwässerungsmittel CH_3OH und $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ von einer Verminderung der isomorphen Verunreinigung in der Kristallmasse begleitet wird;

b) der Reinigungskoeffizient (W) für ein und dieselbe Menge einer isomorphen Verunreinigungsart im Ausgangskristallhydrat bei verschiedenartigen Entwässerungsmitteln und sonst gleichen Bedingungen verschieden ist. Daraus ist zu schließen, daß die isomorphen Verunreinigungen in analoger Weise wie die nichtisomorphen von der Natur des organischen Entwässerungsmittels beeinflußt werden, was sich auf den Reinigungsprozeß auswirkt;

c) ihrer Natur nach unterschiedliche isomorphe Verunreinigungen unter sonst gleichen Bedingungen des Entwässerungsprozesses in unterschiedlichem Maße durch die organischen Entwässerungsmittel beseitigt werden. Auffallend ist, daß der Reinigungseffekt unter Verwendung der isomorphen Beimengung Natriumchromat und des

Entwässerungsmittels CH_3OH ausgesprochen groß ist, während er bei $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ als Entwässerungsmittel im Vergleich zu der isomorphen Beimengung Natriumselenat bei gleichen Entwässerungsmitteln und unter sonst gleichen Bedingungen nur relativ groß erscheint.

Literatur

- ¹ N. Kolarow und M. Manewa, Mh. Chem. **101**, 1751 (1970).
- ² M. H. Karapetjanz, M. Manewa und N. Kolarow, Mh. Chem. **102**, 73 (1971).
- ³ N. Kolarow und M. Manewa, Mh. Chem. **102**, 200 (1971).
- ⁴ M. Manewa und N. Kolarow, Mh. Chem. **103**, 771 (1972).
- ⁵ M. Manewa, Mh. Chem. **103**, 811 (1972).
- ⁶ J. Lambert, P. Arthur und T. Moore, Anal. Chem. **23**, 1101 (1951).
- ⁷ E. Сендел. Колориметрические методы определения следов металлов, изд. Мир, Москва, 353, 1964.
- ⁸ R. Eddy und A. Menzies, J. Physic. Chem. **44**, 207 (1940).