

## Über den Mechanismus der Beseitigung der Verunreinigung bei der Entwässerung der Kristallhydrate mit organischen Lösungsmitteln sowie aus ihren gesättigten Lösungen

Entwässerung von Kristallhydraten als Verfahren zur Reinigung von Salzen, 9. Mitt.

Von

N. Kolarow und M. Manewa

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

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 30. Oktober 1972)

### *Concerning the Mechanism of Removing Impurities in Dehydrating Crystalohydrates with Organic Solvents and of Dehydrating their Saturated Solutions*

The mechanism of removing the impurities in dehydrating the crystalohydrates with organic solvents is discussed, as well as of their saturated solutions at the temperature of transition. It is suggested: the structural changes, accompanying the dehydrating process envisage extracting and depositing of an impurity (non isomorphous as well as isomorphous) from the inner parts of the crystals mass onto its surface. From there, along the way of desorption, it passes into the liquid phase. The condition under which this desorption takes place in both methods of dehydration is different; that is why it takes place at a different degree. Parallel with the above, there also exerts some influence, on the general observed effect, the going on of a desorption, not connected with the dehydration process.

Der Mechanismus der Beseitigung der Verunreinigung bei der Entwässerung der Kristallhydrate mit organischen Lösungsmitteln sowie aus ihren gesättigten Lösungen bei der Übergangstemperatur wird diskutiert. Es wird vorgeschlagen: Die strukturellen Änderungen, die den Entwässerungsprozeß begleiten, bedingen ein Extrahieren der Verunreinigung — nicht-isomorph oder isomorph — aus den inneren Teilen der Kristallmasse und eine Anhäufung auf der Oberfläche der letzteren, von wo sie auf dem Wege der Desorption in die flüssige Phase gelangt. Die Bedingungen, bei denen diese Desorption stattfindet, sind bei den beiden Entwässerungsverfahren unterschiedlich, infolgedessen schreitet die Desorption verschieden weit

fort. Daneben wirkt sich auf den allgemein zu beobachtenden Effekt auch noch der Verlauf einer weiteren Desorption aus, die mit dem Verlauf des Entwässerungsprozesses nicht zusammenhängt.

In früheren Beiträgen<sup>1-5</sup> wurde der bei der Entwässerung von Kristallhydraten mit organischen Lösungsmitteln beobachtete Reinigungseffekt untersucht sowie die Bedingungen, von denen er abhängig ist, schließlich die Grenzen der Anwendung dieses Verfahrens bei einer bestimmten Verunreinigungsart.

In der dazugehörigen Untersuchungsreihe<sup>6</sup> war eine Anhäufung der gefärbten nicht-isomorphen als auch isomorphen Verunreinigung — an einzelnen Stellen als Belag — auf der Oberfläche des zu entwässernden Kristallhydrats zu beobachten. Diese Tatsache erscheint als ein direkter Beweis dafür, daß im Verlauf des Entwässerungsvorgangs — verbunden mit einer Änderung des Kristallgitters und der sekundären Struktur des Kristallhydrats — die Verunreinigungen aus den inneren Flächen extrahiert und auf der Oberfläche des entwässerten Kristallhydrats konzentriert werden. Danach — offenbar auf der Basis der Desorption — gehen die auf der Oberfläche angehäuften Verunreinigungen in die flüssige Phase über. Dieser Desorptionsprozeß kann als eine zweite Entwicklungsstufe des Reinigungseffektes der Kristallhydrate bei ihrer Entwässerung mit organischen Lösungsmitteln angesehen werden. Sein Ablauf wird durch die niedrigere Konzentration der Verunreinigung im organischen Lösungsmittel bestimmt und sollte solange fortschreiten, bis sich das der Verunreinigung entsprechende Adsorptionsgleichgewicht zwischen dem entwässerten Produkt und der beim Entwässerungsprozeß entstehenden flüssigen Phase einstellt.

Die weitere eingehende Betrachtung der Prozesse in Einzelheiten macht jedoch erforderlich, auch den Einfluß zu erfassen, den die unabhängig vom Entwässerungsprozeß verlaufende Desorption der Verunreinigung, adsorbiert auf den Außenflächen der Kristallmasse, ausübt. Dieser Einfluß wird sich gewiß im Gesamteffekt auswirken.

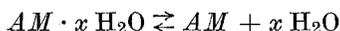
Der Prozeß des Extrahierens und des Konzentrierens der Verunreinigung auf die Außenflächen des entwässerten Kristallhydrats findet — wie schon besprochen<sup>6</sup> — eine Erklärung vom Standpunkt des *Hedvallschen* Prinzips der polymorphen Umwandlungen<sup>7</sup>, wonach die Verunreinigung der Kristallsysteme als eine strukturempfindliche Eigenschaft anzusehen ist (*Smekal*).

Wesen des Entwässerungsvorgangs, „Übergang“ der Verunreinigung aus dem Kristall in die organische Phase als Prozeß, Einstellung des Adsorptionsgleichgewichts zwischen den beiden Phasen (entwässertes Produkt/flüssige Phase), Ablesung desjenigen Anteils am Gesamteffekt, der auf eine Desorption (äußere Verunreinigung des Kristalls) unabhängig vom Ablauf des Entwässerungsprozesses selbst zurückzuführen ist, das sind die Probleme des vorliegenden Beitrags. Sie sollten — ge-

meinsam mit den in<sup>6</sup> erhaltenen Ergebnissen — ein vollständigeres Bild über den Mechanismus der Beseitigung von Verunreinigungen bei der Entwässerung der Kristallhydrate mit organischen Lösungsmitteln geben.

Im Zusammenhang mit der gestellten Frage, wann sich ein Kristallhydrat aus einer Lösung entwässern läßt, war von der von *van't Hoff*<sup>8</sup> gegebenen theoretischen Voraussetzung auszugehen, daß ein gegebenes Kristallhydrat aus einer Lösung entwässert wird, wenn der Druck des Wasserdampfes über der Lösung kleiner ist als der Gleichgewichtsdruck des Wasserdampfes ( $P_{\text{H}_2\text{O}}$ ) über dem gegebenen Kristallhydrat.

Der Gleichgewichtsdampfdruck des Wasserdampfes vom Typ



kann berechnet werden aus der Gleichung

$$\lg P_{\text{H}_2\text{O}} = - \frac{\Delta G_T^\circ}{2,303 RT},$$

worin  $\Delta G_T^\circ$  die Änderung des thermodynamischen Potentials bezeichnet.

Aus den so erhaltenen Angaben für  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  kann man — wenn der Partialdruck des Wasserdampfes über der flüssigen Phase bekannt ist — bestimmen, ob ein gegebener Entwässerungsprozeß möglich oder unmöglich ist.

Weiterhin wurden im Zusammenhang mit der Untersuchung des Prozesses des Übergangs der Verunreinigung aus dem Kristall bzw. der Kristalloberfläche in die organische Phase folgende Versuche angestellt:

Es wurden drei Proben aus drei verschiedenen Paaren hergestellt, und zwar  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}/\text{NaCl}$ ;  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}/\text{NaBr}$ ;  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}/\text{NaJ}$ , indem ein jedes die gleiche Verunreinigungsmenge ( $\text{NaX} = 0,27\%$ ) enthält. Diese Proben wurden einer Entwässerung mit reinem absol.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  unterzogen, indem das Verhältnis Kristallhydrat/org. Lösungsmittel 3 g zu 25 cm<sup>3</sup> betrug. Nach Verlauf von  $\frac{1}{2}$ , 1,  $1\frac{1}{2}$ , 2, 3, 4, 5, 10, 20 Stdn. wurden — nach heftigem Umrühren des heterogenen Systems — Proben entnommen, dann filtriert und der Prozentgehalt der Verunreinigung in der festen Phase bestimmt.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in Abb. 1 dargestellt.

Der Verlauf der Kurven gibt zu erkennen, daß je nach dem Fortschreiten des Entwässerungsprozesses (dieser wurde für das genannte Kristallhydrat von uns untersucht) sich die Verunreinigung gleichzeitig vermindert, wobei diese Verminderung dem Verlauf der Adsorptionsisotherme folgt.

Der Übergang der Verunreinigung, die extrahiert und zunächst auf die Außenflächen der Kristallmasse konzentriert wird und von dort

auf Grund der Desorption in die flüssige Masse gelangt, schreitet weiter fort, bis sich das Adsorptionsgleichgewicht eingestellt hat. Danach — wie lange wir auch die beiden Phasen in Berührung stehen lassen — bleibt die Konzentration der Verunreinigung in der kristallinen sowie in der flüssigen Phase konstant. Dabei ist aus den Versuchsergebnissen zu schließen, daß sich das Desorptionsgleichgewicht für die untersuchten

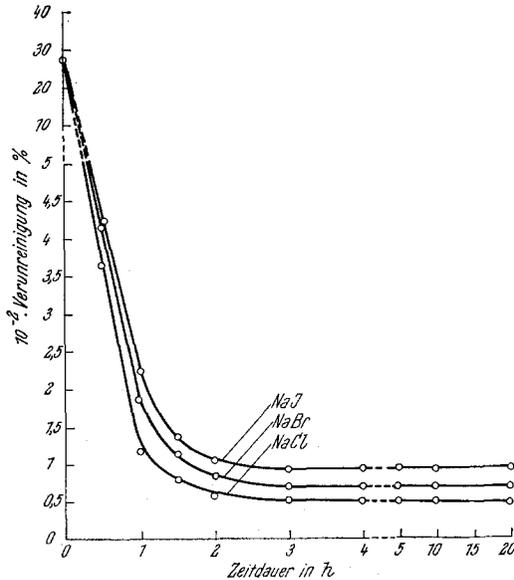


Abb. 1

Systeme verhältnismäßig rasch einstellt — ungefähr so lange, wie der Entwässerungsprozeß vor sich geht. Diese Tatsache wäre dadurch zu erklären, daß die beiden Prozesse zwar gleichzeitig verlaufen, das Verhältnis ihrer Geschwindigkeiten zueinander sollte aber verschieden sein. Die von uns vorgenommene Abgrenzung des Prozesses der Anhäufung und Konzentration der Verunreinigung auf den äußeren Kristalloberflächen von dem Prozeß des Überganges in die flüssige Phase hatte nur zum Ziel, tiefer und genauer in den Mechanismus des untersuchten Prozesses der Verminderung der Verunreinigung bei der Entwässerung der Kristallhydrate einzudringen. Hier sei weiter noch bemerkt, daß auf die Einstellung des Desorptionsgleichgewichts unverkennbar die sich ständig ändernde Zusammensetzung der flüssigen Phase während des Verlaufs des Entwässerungsprozesses einen Einfluß ausübt.

Um zu erkennen, welcher Teil der zu beobachtenden Verminderung der Verunreinigung auf die Desorption, die unabhängig vom Entwässerungsprozeß stattfindet, zurückzuführen ist, haben wir zwei Versuchsreihen angestellt — eine jede mit je fünf Proben.

Die fünf Proben der einen Versuchsreihe bestanden aus  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ /NaCl mit unterschiedlichen Konzentrationen an NaCl, während die übrigen fünf Proben aus  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ /NaCl angefertigt wurden und die gleichen Konzentrationen an Verunreinigung enthielten wie die ersteren Proben. Die Verunreinigung wurde in beiden Fällen auf  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  bezogen. Jede einzelne Probe wurde 3 Stdn. der Behandlung mit absol.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  unterzogen (und dieser Zeitraum hat sich — wie aus Abb. 1 ersichtlich — als hinreichend zur Einstellung des Gleichgewichts im System erwiesen). Den Proben aus  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ /

Tabelle 1

Prozentgehalt der Verunreinigung im Ausgangskristallhydrat	$W_1$	$W_2$	$W_3 = W_1 - W_2$	$\frac{W_1 - W_2}{W_1}$
0,2752	55,1	24,7	30,4	0,551
0,1085	40,7	16,6	24,1	0,592
0,0516	27,2	10,7	16,5	0,606
0,0388	23,1	8,9	14,2	0,615
0,0128	9	3,1	5,9	0,655

NaCl wurde zusätzlich eine bestimmte Wassermenge zugegeben, die die organische Flüssigkeit beim Verlauf des Entwässerungsprozesses des Kristallhydrats angemessen verdünnen sollte. So enthielten die Proben aus  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ /NaCl 3 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  und 25 ml  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  und die aus  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ /NaCl 1,32 g wasserfr.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und 1,68 g  $\text{H}_2\text{O}$  (d. i. 3 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ ) und 25 ml  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ; alle übrigen Bedingungen waren gleich. Die Verunreinigungskonzentrationen wurden so gewählt, daß die verunreinigende Salzmenge in allen Fällen kleiner bleibt als ihrer Löslichkeit in der entstehenden flüssigen Phase entspricht. Für die Proben der beiden Versuchsreihen wurde  $W$  (der Reinigungskoeffizient) berechnet.

Die erhaltenen experimentellen Angaben sind in Tab. 1 zusammengestellt, worin bedeuten

$W_1$  Reinigungskoeffizient, wenn man von  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  ausgeht, d. i. den Gesamtreinigungseffekt ablesend;

$W_2$  Reinigungskoeffizient, wenn von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ausgegangen wurde, d. i. lediglich den Reinigungseffekt berücksichtigend, der von der unabhängig vom Entwässerungsprozeß stattfindenden Desorption herrührt;

$W_3 = W_1 - W_2$  Reinigungskoeffizient, der den Reinigungseffekt infolge des Entwässerungsprozesses ausdrückt;

$\frac{W_1 - W_2}{W_1}$  der Anteil des Entwässerungsprozesses am Gesamtreinigungseffekt.

Aus den Daten der Tab. 1 geht hervor, daß wirklich ein Teil des Effektes der Beseitigung der Verunreinigung während der Entwässerung der Kristallhydrate mit organischen Lösungsmitteln auf eine unabhängig vom Entwässerungsprozeß stattfindende Desorption der an der Oberfläche befindlichen Beimengungen zurückzuführen ist ( $W_2$ ). Unbestreitbar setzt diese gleich ein, nachdem die kristalline und die flüssige Phase in Berührung gekommen sind, und sie wird dadurch bestimmt, daß die Verunreinigungskonzentration im Anfang gleich Null ist. Wenn aber unter denselben Bedingungen auch ein Prozeß der Entwässerung des gegebenen Kristallhydrats stattfindet, so erfolgt infolge der strukturellen Änderungen im Kristallgitter und der sekundären Struktur der Kristalle — wie in <sup>6</sup> nachgewiesen wurde — ein Extrahieren und Konzentrieren eines großen Teils der Verunreinigung von der ganzen Kristallmasse auf ihre Oberfläche. Die in dieser Weise angestiegene Konzentration ergibt die Möglichkeit für eine weitergehende Desorption, d. i. eine wesentlich vollständigere Beseitigung der Verunreinigung: Ein besserer Reinigungseffekt für die Kristallhydrate kommt zustande. Je kleiner die Verunreinigung im Ausgangskristallhydrat, um so größer ist der Anteil am Gesamteffekt, der durch den Entwässerungsprozeß bedingt ist, wie auch aus dem Verhältnis  $\frac{W_1 - W_2}{W_1}$  hervorgeht. Der genannte Prozeß — verbunden mit entsprechender Strukturänderung — bewirkt tatsächlich ein „Herausschieben“ der Verunreinigungen aus der Kristallmasse auf deren Oberfläche und erzeugt die Bedingungen für eine Desorption in der organischen Phase.

Auf die erhaltenen Ergebnisse können wir die 4. Variante des Vergleichsberechnungsverfahrens anwenden, das in unserem Falle Ausdruck findet in der Gleichung

$$W_1 = W_2 \operatorname{tg} \alpha + B_4$$

unter der Bedingung, daß jeder Punkt der Geraden einer und derselben Konzentration an Verunreinigung im Kristallhydrat und im wasserfreien Salz entspricht.

Graphisch ist diese Abhängigkeit auf Abb. 2 dargestellt. Daraus ist für jede dieser Konzentrationen der vorliegenden Verunreinigung in  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  zu entnehmen, was für ein Anteil des Gesamteffektes der Beseitigung der Verunreinigung dem Entwässerungsprozeß selbst

und was für einer der unabhängig von ihm stattfindenden Desorption zufällt.

Die bisher durchgeführten Untersuchungen über den Mechanismus der Beseitigung von Beimengungen bei der Entwässerung der Kristallhydrate mit organischen Lösungsmitteln erfolgten an nicht-isomorphen Beimengungen. Es sei aber hier bemerkt, daß der beobachtete Anreicherungseffekt der Verunreinigung auf der Oberfläche der Kristallmasse für das isomorphe Paar  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  in <sup>6</sup>

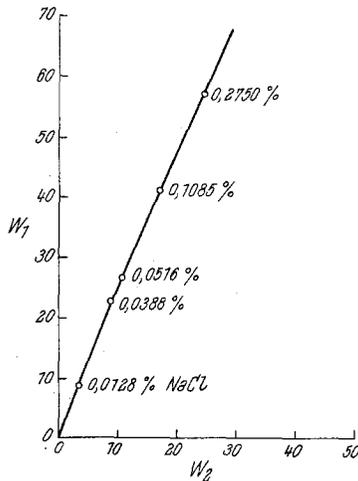


Abb. 2

sowie die in <sup>5</sup> dargelegten Studien dafür sprechen, daß der Mechanismus der Beseitigung von isomorphen Beimengungen analog dem bei den nicht-isomorphen ist.

Die bisherigen Untersuchungen über den Mechanismus der Verminderung der Verunreinigung bei der Entwässerung der Kristallhydrate unter der Wirkung organischer Lösungsmittel haben gezeigt, daß der zustande kommende Endeffekt als Ergebnis einiger gleichzeitig verlaufender und sich wechselseitig beeinflussender Prozesse erscheint.

In den Beiträgen<sup>3-6</sup> wurde der Prozeß der Verminderung der Verunreinigung (isomorph und nicht-isomorph) bei der Entwässerung der Kristallhydrate aus deren gesättigten Lösungen bei der Übergangstemperatur untersucht. Die Bedingungen, bei denen der Entwässerungsprozeß abläuft, sind in diesem Falle unterschiedlicher als die bei der Entwässerung unter der Wirkung organischer Lösungsmittel, was zweifellos einen gewissen Unterschied in ihrem Mechanismus herbeiführen wird.

Also wird ein Teil des untersuchten Gesamtprozesses, und zwar der des Extrahierens und Konzentrierens der Verunreinigung auf der Kristalloberfläche beim zweiten Verfahren durch dieselben Ursachen bewirkt und ist in derselben Weise zu erklären wie beim Entwässerungsprozeß unter der Wirkung organischer Lösungsmittel. Die auftretenden Strukturänderungen sind ebenfalls analog. Verschieden sind aber einerseits die Geschwindigkeit des Entwässerungsprozesses und die Bedingungen andererseits, unter denen die Desorption der Verunreinigung in der flüssigen Phase geschieht.

Die Geschwindigkeit des Entwässerungsprozesses wirkt sich gewissermaßen auf die Menge der aus den Innenflächen der Kristallmasse extrahierten und auf die Außenflächen derselben übertragenen Verunreinigung aus, wie unsere Versuche zeigen.

Die unterschiedlichen Desorptionsbedingungen bei den beiden Entwässerungsverfahren sind folgendermaßen zu formulieren: Während beim Entwässerungsprozeß unter der Wirkung organischer Lösungsmittel die Verunreinigungen in die flüssige Phase übergehen, in der die Konzentration an Verunreinigung anfangs praktisch gleich Null ist und im Verlaufe des ganzen Prozesses die Löslichkeitsgrenze meistens nicht erreicht wird, liegt bei der Entwässerung aus gesättigter Lösung bei der Übergangstemperatur unmittelbar vor Beginn des Entwässerungsprozesses ein Gleichgewicht zwischen der Kristallphase und der Lösung sowie unter den Verunreinigungen in beiden Phasen vor. Während des ganzen Prozesses, von Anfang an, wird das Gleichgewicht andauernd gestört, infolge der Absonderung von Kristallwasser, das — in die flüssige Phase übergehend — die Lösung von einer für die gegebene Verunreinigung gesättigten in eine ungesättigte verwandelt. Die Verunreinigungsdesorption in diesem gleichgewichtslosen System wird sich offenbar von der Fähigkeit der Verunreinigung, in die für sie selbst ungesättigte flüssige Phase überzugehen, bestimmen lassen und wird solange weitergehen, bis wiederum das endgültige Gleichgewicht im System eingestellt ist. In einem solchen Zeitpunkt wurden die Proben zur Bestimmung der Konzentration an Verunreinigung in der Kristallmasse entnommen. Nach seiner Einstellung waren keine weiteren Änderungen mehr im System zu beobachten, und auf Grund dessen wäre anzunehmen, daß in diesem Falle das genannte Gleichgewicht für den Effekt der Verminderung der Verunreinigung bestimmend ist.

Aus den oben dargelegten Daten über den Mechanismus der Verminderung der Verunreinigung bei der Entwässerung der Kristallhydrate nach den beiden Verfahren ist zu schließen, daß der bei ihnen festgestellte verschieden große Effekt durch die in ihrem Mechanismus bestehenden Unterschiede zu erklären ist.

### Literatur

- <sup>1</sup> *N. Kolarow und M. Maneva*, Mh. Chem. **101**, 1751 (1970).
- <sup>2</sup> *M. Karapetjanz, M. Maneva und N. Kolarow*, Mh. Chem. **102**, 73 (1971).
- <sup>3</sup> *M. Maneva und N. Kolarow*, Mh. Chem. **102**, 799 (1971).
- <sup>4</sup> *M. Maneva*, Mh. Chem. **102**, 811 (1971).
- <sup>5</sup> *N. Kolarow und M. Maneva*, Mh. Chem. **102**, 867 (1971).
- <sup>6</sup> *M. Maneva und N. Kolarow*, Mh. Chem. **103**, 1503 (1972).
- <sup>7</sup> *A. Hedwall, R. Hedin und E. Andersson*, Z. anorg. allgem. Chem. **212**, 84 (1933).
- <sup>8</sup> *J. H. van't Hoff*, Z. physik. Chem. **45**, 251 (1903).