

Untersuchung des Systems $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2$ — $\text{CsAl}(\text{SO}_4)_2$ — H_2O bei 25 °C und der daraus entstehenden festen Phasen

Von

Liliana Kristanova und Christo Balarew

Institut für Allgemeine und Anorganische Chemie,
Bulgarische Akademie der Wissenschaften, Sofia, Bulgarien

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 24. November 1975)

*Investigation of the System $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2$ — $\text{CsAl}(\text{SO}_4)_2$ — H_2O at
25 °C and of the Solid Phases from It*

The solubility diagram of the system $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2$ — $\text{CsAl}(\text{SO}_4)_2$ — H_2O was investigated at 25 °C. This is a system in which β - and γ -alums participate. The fields of crystallization are outlined. There is one wide field of cesium aluminium alum and one, very narrow, of sodium aluminium alum. The eutonic point of the system lies at the composition of the liquid phase corresponding to 27.90 wt.% $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2$ and 0.008 wt.% $\text{CsAl}(\text{SO}_4)_2$. It was found that mixed crystals are not formed in the system. The solid phases were investigated by X-ray diffraction and *DTA*.

Es ist bekannt, daß alle Alumosulfatalaune im kubischen Kristallsystem mit der Raumgruppe T_h^6 — $\text{Pa}3$ und $Z = 4$ kristallisieren und daß die Parameter ihrer Kristallgitter ähnlich (von 12,1 bis 12,4 Å) sind. Für die Struktur der Alaune ist charakteristisch, daß 6 Wassermoleküle das einwertige Kation umgeben und die übrigen sechs in fast regelmäßigem Oktaeder um das Aluminium liegen. Die Bauelemente der Alumosulfatalaune sind demzufolge $M^I(\text{H}_2\text{O})_6^+$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ und zwei SO_4^{2-} -Ionen.

In älteren Literaturangaben wird der Standpunkt vertreten, daß alle Alaune isomorph sind und infolgedessen eine ununterbrochene Reihe von Mischkristallen bilden. Im Jahre 1935 stellte *Lipson*¹ nach eingehenden Strukturuntersuchungen das Vorhandensein von drei verschiedenen, im kubischen System kristallisierenden Alaunarten — α , β und γ — fest, wobei die Strukturunterschiede vom Ionenradius des einwertigen Kations bestimmt werden. Typische Vertreter dieser drei Gruppen sind Kalium- (α -), Cäsium- (β -) und Natrium- (γ -)alaune. Später führten *Klug* und Mitarb.² Röntgenstrukturanalysen von verschiedenen Alaunen und von deren

Mischkristallen durch. So stellten sie z. B. fest, daß das Gesetz von *Végard* gut bei Mischkristallen zwischen Kalium- und Ammoniumalaunen eingehalten wird. *Hill* und Mitarb.³ untersuchten systematisch die isomorphe Substitution zwischen verschiedenen, aus Dreistoffwassersalzsystemen hergestellten Alumosulfatalaunen. In allen von den Autoren untersuchten Systemen wurde die Bildung einer ununterbrochenen Reihe von Mischkristallen festgestellt, mit Ausnahme der Dreistoffsysteme Natriumalaun—Ammoniumalaun—Wasser, was mit den früheren Untersuchungen übereinstimmt. Die Autoren vermerken das eigenartige Verhalten des Natriumalauns, das nicht zur Bildung von Mischkristallen mit anderen Alaunen führt.

Chripin und *Lepeshkov*^{4, 5} untersuchten das Gleichgewicht in den Systemen Cäsiumalaun—Kaliumalaun—Wasser bzw. Cäsiumalaun—Ammoniumalaun—Wasser bei 25 °C und 50 °C. Die Autoren beweisen die Bildung einer ununterbrochenen Reihe von Mischkristallen zwischen dem Cäsiumaluminiumalaun und dem Ammoniumaluminiumalaun. Im System mit Kaliumaluminiumalaun wurde keine Mischkristallbildung beobachtet, was ihrer Ansicht nach auf den großen Unterschied in den Ionenradien zwischen Kalium- und Cäsiumionen zurückzuführen ist.

In der vorliegenden Arbeit untersuchen wir das System Natriumaluminiumalaun—Cäsiumaluminiumalaun—Wasser, über das keine Angaben in der Literatur vorliegen. Dieses System ist sowohl von theoretischem Interesse, da Systeme aus Kombinationen von β - und γ -Alaunen überhaupt nicht erforscht sind, als auch von praktischen Interesse in Hinsicht auf die Isolierung von Cäsiumionen als Alaun aus Natriumionen-enthaltenden Lösungen. Dieses Dreistoffsystem stellt eigentlich einen Querschnitt des Vierstoffsystems Natriumsulfat—Cäsiumsulfat—Aluminiumsulfat—Wasser dar, über die dem Cäsium- und Kaliumalaun entsprechenden Punkte. Die entsprechenden Dreistoffsysteme sind in der Literatur beschrieben: Cäsiumsulfat—Aluminiumsulfat—Wasser⁴, Natriumsulfat—Cäsiumsulfat—Wasser⁶ und Natriumsulfat—Aluminiumsulfat—Wasser⁷.

Experimenteller Teil

Cäsiumaluminium- und Natriumaluminiumalaun stellten wir aus Cäsiumsulfat (aus Cäsiumchlorid und Schwefelsäure) und Aluminiumsulfat bzw. aus Natriumsulfat und Aluminiumsulfat durch Erhitzung im Molverhältnis 1 : 1 her. Beim Cäsiumalaun wird die Lösung bis 5 °C abgekühlt, die abgetrennten Kristalle zweimal umkristallisiert, so daß das erhaltene Präparat keine Reaktion auf Chloridionen ergab. Beim Natriumalaun verblieb die Lösung bei 25 °C im Thermostat oder bei Zimmertemp. Nach 2—3 Tagen bildeten sich gut ausgebildete Kristalle. Alle Ausgangssalze hatten den Reinheitsgrad p. a. Zur Untersuchung des Dreistoffsystems wurden Glasgefäße mit doppelten Wänden, für Thermostatierung geeignet, verwendet. Das Umrühren erfolgte mit Magnetrührern. Zum Erreichen des Gleichgewichts im Kristallisationsfeld des Cäsiumalauns wurde die Methode von *Chlopın* für isotherme Übersättigungsverminderung und danach folgendes Umrühren während 24 Stdn. bei 25 °C herangezogen. Im Kristallisa-

tionsfeld des Natriumalauns wurde das Gleichgewicht mittels der isothermen Methode erreicht. Die entsprechenden Lösungen wurden unter Umrühren im offenen Gefäß bei 25 °C eingedampft. Nach Entstehung einer genügenden Menge Kristallphase wurde das Gefäß geschlossen und die Mischung zusätzlich unter Rühren weitere 24 Stdn. thermostatiert. Die Analyse der flüssigen Phase und des feuchten festen Rückstandes wurde wie folgt durchgeführt: die gesamte Aluminiummenge wurde komplexometrisch (mit Xylenolorange) bestimmt. Die Proben mit kleinen Cäsiummengen wurden flammenphotometrisch, die Proben mit hohem Cäsiumgehalt gravimetrisch mit Natriumtetraphenylborat⁸ analysiert. Der Gehalt an Sulfationen wurde mittels Volumetrie mit Bariumchlorid in 40proz. Alkohol mit Indikator Alizarinrot C bestimmt⁹. Das Natrium wurde aus der Differenz bestimmt. Die Zusammensetzung der festen Phase wurde mittels graphischer Extrapolation nach der Methode von *Schreinemakers* festgestellt.

Die Derivatogramme wurden auf dem Derivatograph vom Typ Paulikerdey in Luftatmosphäre mit einer Aufheizgeschwindigkeit 10°/Min. und Empfindlichkeit 500 aufgenommen. Benutzt wurden Probenhalter aus Platin. Es muß vermerkt werden, daß die nötigen Maßnahmen getroffen wurden, um die Probe vor der Verwitterung, zu der der Natriumalaun eine starke Neigung aufweist, zu schützen. Deshalb wurde die Natriumalaunprobe nach Gewinnung schnell zerrieben und sofort untersucht.

Versuchsergebnisse

Unsere Versuchsergebnisse über die Löslichkeit im Dreistoffsystem $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2\text{—CsAl}(\text{SO}_4)_2\text{—H}_2\text{O}$ bei 25 °C (Tab. 1) zeigen, daß schon die ersten hinzugegebenen Mengen Natriumaluminiumsulfat stark ausfallend auf das Cäsiumaluminiumsulfat wirken. Die Löslichkeit des Cäsiumaluminiumsulfats nimmt von 0,403 Gew% in der gesättigten Lösung des Reinstoffes auf ca. 0,008 Gew% in der Dreistofflösung ab. Die Löslichkeitskurven begrenzen zwei Kristallisationsfelder. Im Kristallisationsfeld des Cäsiumaluminiumsulfats wurde als feste Gleichgewichtsphase reiner Cäsiumalaun festgestellt. Außer nach der *Schreinemakers*-Methode wurde dies auch röntgenographisch bestätigt. Abb. 1 gibt ein Strichdiagramm der beiden reinen Salze sowie der im Kristallisationsfeld des Cäsiumalauns sich bildenden festen Phase (Punkt Nr. 8 aus Tab. 1) wieder. Aus den erhaltenen Röntgenogrammen folgt, daß die Linien der festen Phase denen des reinen Cäsiumalauns entsprechen. Das Kristallisationsfeld des Cäsiumalauns nimmt wegen seiner geringen Löslichkeit bei 25 °C einen wesentlichen Teil des Diagramms ein. Der Natriumalaun bildet ein sehr enges Kristallisationsfeld. Die Löslichkeit verändert sich von 29,72 Gew% bis 28,00 Gew%. Die Löslichkeitskurven der einzelnen Komponenten kreuzen sich im eutonischen Punkt, der bei der Zusammensetzung 27,90 Gew% Natriumaluminiumsulfat und 0,008 Gew% Cäsiumaluminiumsulfat liegt. Beim Vergleich unserer Angaben mit denen von *Chripin* und *Lepeshkov*^{4, 5} für die Systeme Cäsium-

Tabelle 1

Nr.	Flüssige Phase		Feuchter fester Rückstand	
	CsAl(SO ₄) ₂ Gew%	NaAl(SO ₄) ₂ Gew%	CsAl(SO ₄) ₂ Gew%	NaAl(SO ₄) ₂ Gew%
1	0,403	0,00	61,02	0,00
2	0,309	0,04	—	—
3	0,159	0,78	—	—
4	0,042	4,09	—	—
5	0,035	5,84	60,24	0,18
6	0,025	9,61	—	—
7	0,025	10,64	54,62	2,05
8	0,019	12,33	52,30	2,78
9	0,019	15,01	57,78	1,66
10	0,010	18,21	55,55	3,55
11	0,016	20,02	53,09	4,50
12	0,009	21,92	48,42	8,06
13	0,008	23,12	—	—
14	0,009	23,77	41,86	11,78
15	0,009	27,69	6,46	47,24
16	0,008	28,00	0,54	50,50
17	0,008	28,03	0,19	50,40
18	0,001	29,08	0,006	51,09
19	0,001	29,20	0,000	48,10
20	0,000	29,72	0,000	50,20

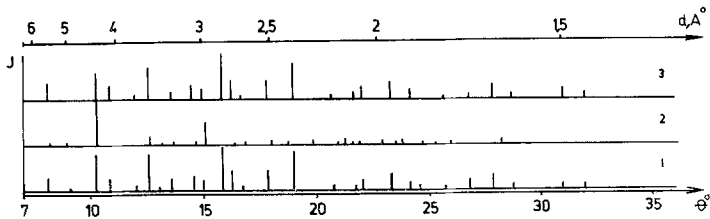


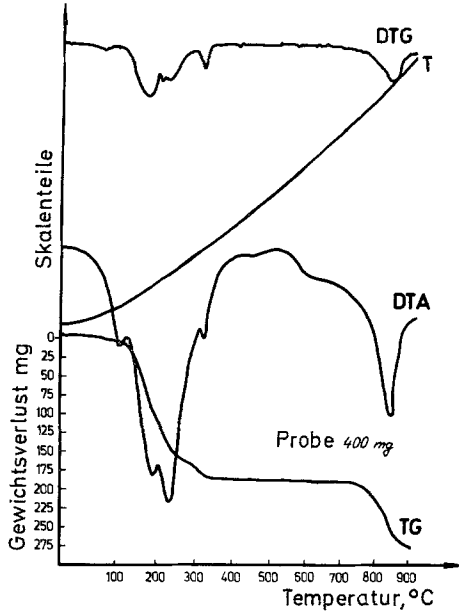
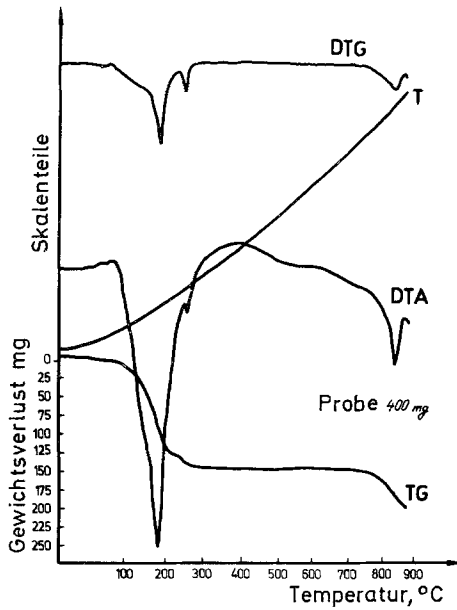
Abb. 1. Strichdiagramm der festen Phasen, erhalten aus dem System NaAl(SO₄)₂—CsAl(SO₄)₂—H₂O. 1: CsAl(SO₄)₂ · 12 H₂O; 2: NaAl(SO₄)₂ · 12 H₂O; 3: feste Phase aus Kristallisationsfeld des Cäsiumalauns

alaun—Kaliumalaun— bzw. —Ammoniumalaun—Wasser ist ersichtlich, daß der Verlauf der Löslichkeitskurve bei den drei Systemen einen ähnlichen Charakter aufweist. Bei diesen Systemen findet ebenfalls ein wesentliches Aussalzen des Cäsiumalauns statt, mit Einführung einer dritten Komponente in das System Kalium- bzw. Ammoniumalaun. Die Kalium- und Ammoniumalaune bilden ähnlich wie die Natriumalaune sehr enge Kristallisationsfelder. Jedoch bilden sie im System

Kaliumalaun—Cäsiumalaun—Wasser bei 25 °C und bei 50 °C, ähnlich wie bei dem von uns untersuchten System, keine Mischkristalle, wogegen im System Cäsiumalaun—Ammoniumalaun—Wasser ein Kristallisationsfeld von Mischkristallen auf der Basis der Cäsiumalaunstruktur beobachtet wird.

Eine wahrscheinliche Erklärung für das unterschiedliche Verhalten des Ammoniumalauns im Vergleich zu dem des Natrium- und Kaliumalauns wäre folgende: Nach den Angaben von *Cromer* und Mitarb.¹⁰, die verschiedene Alaunstrukturen mittels Neutronendiffraktions- und Röntgenstrukturanalyse erforschten, weisen die α -Alaune, z. B. Kalium-, Rubidium- und Ammoniumalaune, Zwischenstrukturen zwischen den γ - und β -Alaunen in bezug auf die Stellung der Sulfattetraeder in deren Kristallstruktur auf. Bei den β -Alaunen orientieren sich beide Sulfattetraeder derart, daß je drei Sauerstoffatome auf das Cäsiumion gerichtet sind und sich annähern. Somit koordiniert das Cäsiumion 12 Sauerstoffatome (6 vom Wasser und 6 aus den Sulfatgruppen). Bei den γ -Alaunen nehmen die Sulfattetraeder eine umgekehrte Stellung ein, d. h. sie sind mit der Spitze zum $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ -Oktaeder orientiert. In der Kristallstruktur der α -Alaune liegen, nach obigen Autoren, verschieden orientierte Sulfatgruppen vor, wobei die Menge der für die γ -Struktur charakteristischen mit der Radiusverminderung des einwertigen Kations größer wird, d. h., daß sie am höchsten beim Kaliumalaun ist, wogegen beim Ammoniumalaun die Mehrzahl der Sulfatgruppen ähnlich wie beim Cäsiumalaun angeordnet ist, so daß sich die Struktur des Ammoniumalauns stärker der des Cäsiumalauns nähert.

Die aus dem untersuchten System entstehenden festen Phasen wurden derivatographisch und röntgenographisch untersucht. Im Derivatogramm des Natriumalauns (Abb. 2) können fünf endotherme Effekte beobachtet werden. Die Dehydratation beginnt bei ca. 40 °C, wobei $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ entsteht. Die Zusammensetzung des sich unter diesen Bedingungen bildenden Hydrats wurde durch zusätzliche Versuche bestimmt, indem die Natriumalaunprobe bei 70 °C bis zu konstantem Gewicht erwärmt wurde. Diese Angaben sowie die Derivatogramme stimmen gut mit den Ergebnissen von *Kasakov* u. Mitarb.¹¹ überein. Die folgenden endothermen Effekte in der *DTA*-Kurve entsprechen dem stufenweisen Verlust des Hydratwassers. Über 280 °C bildet sich der wasserfreie Natriumalaun, der bis ca. 700 °C beständig ist. Über diese Temperatur hinaus zersetzt sich die Probe unter Abgabe von Schwefeldioxid. Auf Abb. 3 ist das Derivatogramm des Cäsiumalauns wiedergegeben. Die Dehydratation des Cäsiumalauns beginnt oberhalb 40 °C. Auf der *DTA*-Kurve beobachtet man drei endotherme Effekte. Der erste Endoeffekt ist am stärksten ausgeprägt und entspricht dem Gewichtsverlust bei der Tetrahydratbildung. Nach *Erdey* u. Mitarb.¹² besteht ein endothermer Effekt schon vor der Tetrahydratbildung, der der Bildung von $\text{Cs}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$ entspricht. Diese beiden endothermen Effekte liegen in einem sehr engen Tempera-

Abb. 2. Derivatogramm des $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ Abb. 3. Derivatogramm des $\text{CsAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$

turbereich, indem sie sich höchstwahrscheinlich überlappen. Im Derivatogramm erscheint dies als eine Veränderung im Verlauf der *DTA*- bzw. der *DTG*-Kurven. Der nächste Endoeffekt, beginnend bei ca. 250 °C, entspricht der Bildung von wasserfreien Salzen, die über 700 °C unter Abgabe von Schwefeldioxid zerfallen.

Als Ergebnis der Untersuchung von Natriumaluminiumalaun—Cäsiumaluminiumalaun—Wasser bei 25 °C wurde festgestellt, daß in diesem System, an dem γ - und β -Alaune beteiligt sind, sich keine Mischkristalle bilden. Folglich können die Cäsiumionen von den begleitenden Natrium- und Kaliumionen als Cäsiumaluminiumalaun getrennt werden.

Literatur

- ¹ *H. Lipson* und *C. A. Beevers*, Proc. Roy. Soc. [London] **A 148**, 664 (1935); *H. Lipson*, l. c. **A 151**, 347 (1935).
- ² *H. P. Klug* und *L. Alexander*, J. Amer. Chem. Soc. **62**, 1492, 2992, 2993 (1940); *H. P. Klug* und *G. L. Kieffer*, J. Amer. Chem. Soc. **65**, 2071 (1943).
- ³ *A. E. Hill* und *N. Kaplan*, J. Amer. Chem. Soc. **60**, 550 (1938); *A. E. Hill*, *N. O. Smit*, *J. E. Ricci*, l. c. **62**, 858 (1940).
- ⁴ *L. A. Chripin*, J. inorg. Chem. [UdSSR] **5**, 181 (1960).
- ⁵ *L. A. Chripin*, *I. N. Lepeschkov*, J. neorg. Chem. [UdSSR] **5**, 481 (1960); Chem. Abstr. **55**, 2336 b.
- ⁶ *N. W. Foot*, J. Amer. Chem. Soc. **33**, 465 (1911).
- ⁷ *J. T. Dobbins*, *A. Addleston* und *J. Byrd*, J. Phys. Chem. **39**, 637 (1935).
- ⁸ *G. G. Rusakova*, J. Analit. Chem. [UdSSR] No. 2, 154 (1963).
- ⁹ *S. Fritz* und *M. Q. Freeland*, Analyt. Chem. **26**, 1593 (1954).
- ¹⁰ *D. T. Cromer*, *M. J. Kay*, *A. C. Larson*, Acta Cryst. **21**, 383 (1966); **22**, 182 (1967); *A. C. Larson* und *D. T. Cromer*, l. c. **22**, 793 (1967).
- ¹¹ *M. M. Kazakov*, *F. L. Glekel* und *N. A. Parpiev*, Uzbekski Chim. J. [UdSSR] No. 1, 7 (1973).
- ¹² *L. Erdey*, *G. Liptay* und *S. Gal*, Talanta **12**, 257 (1965).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Dr. Liliana Kristanova
Institut für Allgemeine
und Anorganische Chemie
Bulgarische Akademie
der Wissenschaften
Sofia 13
Bulgarien