

Studium heterogener anorganischer Systeme. I. Neues Verfahren der Bestimmung von Darstellungspunkten — dynamische Liquidometrie

M. EBERT und J. EYSELTOVÁ

*Institut für anorganische Chemie der Naturwissenschaftlichen Fakultät
an der Karls-Universität, Prag 2*

Eingegangen am 13. Oktober 1969

In revidierter Form am 19. März 1970

Es wurde ein neues Verfahren vorgeschlagen, die sog. dynamische Liquidometrie, durch welches die Möglichkeit geschaffen wird, die Konstruktion von Löslichkeitsdiagrammen rascher und einfacher durchzuführen als mittels der bisher benutzten Methoden. Zum Unterschied von diesen Methoden geht man von einer ungesättigten Lösung von bekannter Zusammensetzung aus. Durch ein allmähliches Abdampfen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck erhält man Gemische, deren Darstellungspunkte an jenem Schnitt liegen, der im Diagramm der Zusammensetzung durch den das Lösungsmittel darstellenden Eckpunkt hindurchgeht. Das gesuchte Löslichkeitsdiagramm kann man aus den graphischen Darstellungen der Abhängigkeit einer geeigneten Eigenschaft der flüssigen Phase der Gemische von deren Zusammensetzung ableiten. Dieses Verfahren wurde auf dem Kristallisationsfeld des Kaliumnitrats im System $\text{KNO}_3\text{—KCl—H}_2\text{O}$ bei 25°C unter Benutzung des Brechungsindex einer Überprüfung unterzogen.

A new procedure, called dynamic liquidometry, was put forward. It enables us to construct the solubility diagrams quicker and simpler than the other methods used till now. In contrast to the usual methods, this procedure starts from an unsaturated solution of known composition. A gradual evaporation of solvent under reduced pressure provides a variety of mixtures the figurative points of which are situated on the section going through the figurative points of the solvent in the composition diagram. The solubility diagram sought for may be constructed by using the plots of a suitable property of the liquid phase against the composition of mixtures. The procedure was tested in the crystallization field of potassium nitrate in the $\text{KNO}_3\text{—KCl—H}_2\text{O}$ system at 25°C by means of the refractive index measurement.

Eines der ältesten Verfahren des Studiums anorganischer heterogener Gleichgewichtssysteme ist das Studium deren Löslichkeit, das heute in Dreikomponenten-Salzsyste men vorwiegend mittels der *Schreinemakers*-Methode, der sog. Restanalyse durchgeführt wird [1, 2]. Unter deren Nachteile muß man notwendigerweise vor allem die analytischen sowie die Zeitansprüche rechnen. Die Beschwerlichkeit der analytischen Anforderungen wird bereits durch die Auswahl von geeigneten Methoden insbesondere in einem komplizierten System gegeben, aber vor allem durch die

Anzahl der Bestimmungen, die bei der Analyse der flüssigen und festen Phase für die Beschreibung des Systems notwendig sind. Die analytische Beschwerlichkeit bedingt große Zeitansprüche, die sich insbesondere durch ein langfristiges Einstellen des heterogenen Gleichgewichts (bis mehrere Monate) steigern. Damit hängt alsdann ein weiteres ungelöstes Problem der erörterten Methode zusammen, nämlich deren Genauigkeit. Bei einer langfristigen Einstellung des Gleichgewichts verliert dessen Kriterium der wiederholten gleichbleibenden Analyse der flüssigen Phase seine Bedeutung und es tritt hier die Gefahr eines Pseudogleichgewichts in Erscheinung, bei welchem die Liquiduskurve nicht dem tatsächlichen Gleichgewichtszustand entspricht. Eine weitere Ungenauigkeit tritt bei der Bestimmung der Darstellungspunkte zutage, und vornehmlich dann der eutonischen, resp. der peritonischen Punkte, die über die Begrenzung der Kristallisationsgebiete des Löslichkeitsdiagramms entscheiden. Nach der Schreinemakers-Methode lassen sich bei den einzelnen Proben des Systems praktisch nur drei Darstellungspunkte erhalten, ein jeder weiterer ist mit einer unverhältnismäßigen zeitlichen und analytischen Belastung verbunden. Sieht man schon von der Ungenauigkeit ab, die durch die übliche Anwendung der volumetrischen Analyse verursacht wird, so kann die Restanalyse den wichtigsten Darstellungspunkt, den Punkt der festen Phase, praktisch nicht genau bestimmen. Die feste Phase ist stets durch die flüssige Phase verunreinigt und somit verschiebt sich deren Darstellungspunkt in das Diagramm hinein. Diese Verschiebung hängt vom Charakter der flüssigen und festen Phase ab. Sie vergrößert sich, falls die feste Phase kein gut kristallisierender Stoff ist und wenn die Komponenten des Systems eine viskose Lösung bilden. Eine schlecht kristallisierende feste Phase bildet auch für die Bestimmung des Darstellungspunktes der flüssigen Phase, die sich im Falle einer feinkörnigen bis quasikolloiden festen Phase nur sehr schwierig abtrennt, ungünstige Bedingungen. Eine genaue Bestimmung der Liquiduskurve macht es erforderlich, daß die Anzahl der Proben des Systems möglichst groß und gleichmäßig in der Liquiduskurve verteilt ist, was bei deren Unkenntnis auch von einer erfahrenen Arbeitskraft mehrere Wiederholungen der gesamten Lösungsisotherme beansprucht und damit wiederum die Zeitansprüche der Methode erhöht. Unter diesen Umständen ist das Verfahren des Auffindens eutonischer bzw. peritonischer Punkte praktisch nur möglich durch Extrapolation der einzelnen Zweige der Löslichkeitsisotherme bis zum entsprechenden Schnittpunkt, und darüber hinaus besteht hier die Gefahr, daß man bei einer zufälligen Wahl der Proben des Systems einen engen Kristallisationsbereich überschreitet. Falls die Komponenten des Systems wenig löslich sind, dann kommt zur Ungenauigkeit bei der Bestimmung der Darstellungs- und der eutonischen bzw. peritonischen Punkte des Systems auch die Ungenauigkeit bei der Bestimmung der Liquiduskurve hinzu.

Die analytischen Schwierigkeiten der Schreinemakers-Methode werden durch die graphisch-analytische Methode der Schnitte von *Zuravlev* und *Seveleva* [3] beseitigt. Es werden hier Serien von Gemischen der Komponenten des Systems so eingewogen, daß deren Darstellungspunkte auf den Geradenschnitten durch das Diagramm der Zusammensetzung gelegen sind. Nach der Gleichgewichtseinstellung wird eine geeignete Eigenschaft der flüssigen Phase gemessen (die Autoren empfehlen nur den Brechungsindex) und der gemessene Wert wird in das Diagramm in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Gemisches eingetragen. Aus diesem Diagramm läßt sich die Gestalt der Liquiduskurve und der Verlauf der Konoden ableiten, deren Schnittpunkte die eutonischen, resp. peritonischen Punkte und die Darstellungspunkte der festen Phasen angeben.

Bezüglich der Zeitansprüche weist jedoch die graphisch-analytische Methode der Schnitte gegenüber der Schreinemakers-Methode keine Vorteile auf. Zum langfristigen und schlecht kontrollierbaren Einstellen des heterogenen Gleichgewichts kommt hier noch das mühsame und zeitraubende Einwägen einer großen Anzahl von Gemischen hinzu (im Vergleich mit der Schreinemakers-Methode eine beiläufig fünf- bis zehnfache Anzahl), das mit einer verhältnismäßig beträchtlichen Genauigkeit durchgeführt werden muß. Dabei besteht ein Schnitt aus annähernd zehn Gemischen und gewährt lediglich zwei Punkte des Phasendiagramms.

Bei einem unbekanntem System läßt sich weiter nicht bei einer allgemeinen Wahl der Richtung des Schnitts abschätzen, ob sich in allen seinen Punkten eine solche Menge der flüssigen Phase bildet, die für die Messung ausreichend ist. Im äußersten Fall kann ein Mangel an flüssiger Phase auch praktisch die Einstellung des heterogenen Gleichgewichts unmöglich machen und der entsprechende Schnitt läßt sich nicht benutzen. Dazu kann es mit großer Wahrscheinlichkeit insbesondere bei jenen Schnitten kommen, die aus dem Darstellungspunkt der festen Phase zu irgendeinem Punkt auf der gegenüberliegenden Seite des Diagramms der Zusammensetzung Richtung nehmen und die Žuravlev und Ševeleva z. B. für das Studium der Systeme mit solvatisierenden Phasen empfehlen.

Die Analyse der Nachteile der Schreinemakers-Methode und der graphisch-analytischen Methode der Schnitte führt zu zwei Grundproblemen:

A. Eine rasche Einstellung des heterogenen Gleichgewichts zwischen der flüssigen und der festen Phase.

B. Eine rasche Bestimmung der ausreichenden Anzahl von Darstellungspunkten mit einer angemessenen Genauigkeit bei möglichst geringen Ansprüchen an das analytische Verfahren.

Die Lösung dieser beiden Grundprobleme stellt den Gegenstand dieser Arbeit dar.

Experimenteller Teil

Vorgeschlagenes Verfahren des Studiums der Löslichkeitsdiagramme

Lösung der Mängel der Schreinemakers-Methode und der graphisch-analytischen Methode der Schnitte

Die Lösung des Problems A macht es erforderlich, die beiden beschriebenen Verfahren, die von einem heterogenen Gemisch der Ausgangskomponenten ausgehen, aufzugeben, weil eine Veränderung der Zusammensetzung der festen Phase die Konfigurationsentropie des Systems erhöht und damit die Geschwindigkeit der Einstellung des heterogenen Gleichgewichts verlangsamt [14]. Das Ausgangssystem wurde deshalb im Bereich der ungesättigten Lösungen gewählt.

Eine weitere Beschleunigung muß man in jenen geeigneten Faktoren suchen, die auf die Geschwindigkeit des Ausscheidens der festen Phase aus der übersättigten Lösung eine Wirkung ausüben. Die Ausscheidung ist sowohl durch die Geschwindigkeit der Bildung kritischer Kristallisationskeime als auch durch die lineare Kristallisationsgeschwindigkeit gegeben, welche die Geschwindigkeit des Ausscheidens der festen Phase auf diesen Keimen anzeigt. Die bisherigen Erkenntnisse zeigen, daß beide Geschwindigkeiten im günstigen Sinne durch die intensive Bewegung der Teilchen des flüssigen Systems beeinflusst werden [14–18]. Das übliche Rühren reicht jedoch oft nicht aus und es ist nötig, eine Strömung turbulenten Charakters hervorzurufen [14]. In unserem Falle hat sich das Sieden der Flüssigkeit und das Rühren mit Gas bewährt.

Die Lösung des Problems B ist mit der Wahl eines neuen Verfahrens bei der Zubereitung der Proben des Systems verbunden. Für eine rasche Zubereitung der Proben wurde ein allmähliches Abdampfen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck aus einer ungesättigten Lösung deshalb gewählt, da sich die Geschwindigkeit der Herstellung und die Anzahl der Proben mühelos regulieren läßt und man das Rühren der Probe durch das Sieden zur Beschleunigung der Kristallisation nutzbar machen kann. Die Zusammensetzung der Proben, die nach diesem Verfahren aus einem Ausgangsgemisch hergestellt wurden, liegt im Diagramm der Zusammensetzung auf dem Schnitt, der durch den das Lösungsmittel darstellenden Eckpunkt hindurchgeht. Für das Studium des Systems läßt sich also anstatt der direkten Bestimmung der Löslichkeit die Messung einer geeigneten Eigenschaft der flüssigen Phase benützen. Ebenso wie in den Arbeiten von *Zuravlev* u. Mitarb. [3–13] wurde dafür der Brechungsindex gewählt.

Die kontinuierliche Herstellung der Proben, verbunden mit einem stetigen Übergang der Liquiduskurve sowie der Ersatz der direkten Bestimmung der Löslichkeit durch die Messung einer geeigneten Eigenschaft der flüssigen Phase führte uns zur Benennung dieses neuen Verfahrens, u. zw. lautet diese dynamische Liquidometrie.

Meßverfahren

Durch Wägung werden Gemische von bekannter in den Bereich ungesättigter Lösungen fallender Zusammensetzung hergestellt. Diese Gemische werden dem Abdampfen des Lösungsmittels unterworfen und in einige Minuten dauernden Intervallen, die eine regelmäßige Verteilung der Darstellungspunkte auf dem entsprechenden Schnitt gewährleisten, werden Proben der flüssigen Phase entnommen, bei denen der Brechungsindex gemessen wird.

Die Versuche wurden in einer Apparatur durchgeführt, die in Abb. 1 veranschaulicht wird und deren Gewicht G_0 Gramm beträgt. In den Kolben wurde eine Lösung in der Zusammensetzung a % KNO_3 , b % KCl , $100 - (a + b)$ % H_2O eingewogen, das Gewicht der Apparatur mit der Lösung beträgt G_1 Gramm. Die Apparatur wurde auf 25°C temperiert und es wurde eine Probe der Lösung zur Messung entnommen. Hierauf wurde die Apparatur neuerlich abgewogen (G_2 Gramm), dann wurde der Hahn *A* verschlossen, die Vakuumpumpe angeschlossen und ein Teil des Lösungsmittels im Sieden in der Weise

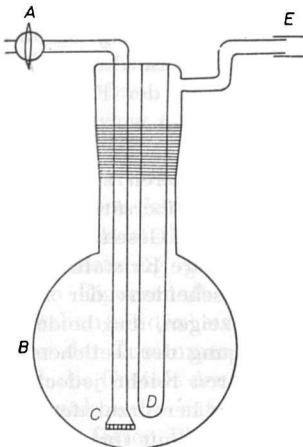


Abb. 1. Verwendete Apparatur.

A. Hahn; B. Kochkolben; C. Fritte; D. gläserne Hülse für das Thermometer; E. angeschlossene Vakuumpumpe.

Tabelle 1

Gewicht [g]	Zusammensetzung					
	KNO ₃		KCl		H ₂ O	
	[g]	[%]	[g]	[%]	[g]	[%]
G_1	$0,01 a(G_1 - G_0)$	a	$0,01 b(G_1 - G_0)$	b	$0,01[100 - (a + b)](G_1 - G_0)$	$100 - (a + b)$
G_2	$0,01 a(G_2 - G_0)$	a	$0,01 b(G_2 - G_0)$	b	$0,01[100 - (a + b)](G_2 - G_0)$	$100 - (a + b)$
G_3	$0,01 a(G_2 - G_0)$	$\frac{a(G_2 - G_0)}{(G_3 - G_0)}$	$0,01 b(G_2 - G_0)$	$\frac{b(G_2 - G_0)}{(G_3 - G_0)}$	$G_3 - G_0 - 0,01(a + b)(G_2 - G_0)$	$100 - \frac{(a + b)(G_2 - G_0)}{(G_3 - G_0)}$

abgedampft, da sich dabei die Temperatur im Intervall von 25–26°C bewegte. Nach Beendigung der Destillation wurde der Hahn *A* geöffnet, die Vakuumpumpe abgeschaltet, die Apparatur neuerlich abgewogen (G_3 Gramm) und auf 25°C temperiert. Nach Einstellung des Gleichgewichts, was innerhalb von fünf bis zehn Minuten erfolgt war, wurde wiederum eine Probe der flüssigen Phase zur Messung entnommen und der gesamte Vorgang wiederholt. Aus den Werten a , b , G_1 , G_2 , G_3 und G_0 läßt sich dann durch Berechnung die Zusammensetzung des Gemisches im gegebenen Darstellungspunkt ermitteln. Der Vorgang der Berechnung wird in Tabelle 1 verbildlicht.

Es ist offensichtlich, daß die durchgeführte Berechnung bei dieser Anordnung nur im Bereich ungesättigter Lösungen ganz genau ist. Im Gebiet heterogener Gemische wird bei der Berechnung der Unterschied zwischen der Zusammensetzung der flüssigen und der festen Phase vernachlässigt. Sofern jedoch das Gewicht der entnommenen Proben nicht allzu groß ist, wird durch diese Vernachlässigung die Genauigkeit des vorgeschlagenen Verfahrens als Ganzes nicht bedeutsamer verschlechtert, und im Hinblick auf das Gewicht der Apparatur und auf die Genauigkeit der benutzten graphischen Methode kann man die Werte des prozentuellen Gehalts der einzelnen Bestandteile auf eine Dezimalstelle anführen.

Konstruktion des Diagramms

Das Prinzip der Konstruktion der Löslichkeitsdiagramme aus den gemessenen Daten wurde von *Žuravlev* und *Seveleva* [3] beschrieben. Im Unterschied zu diesen Autoren beschränken wir uns jedoch bei der vorgeschlagenen Methode lediglich auf die durch den das Lösungsmittel darstellenden Eckpunkt hindurchgehenden Schnitte und dies ermöglicht die Konstruktion der Diagramme in Gibbs–Roozeboomschen Koordinaten

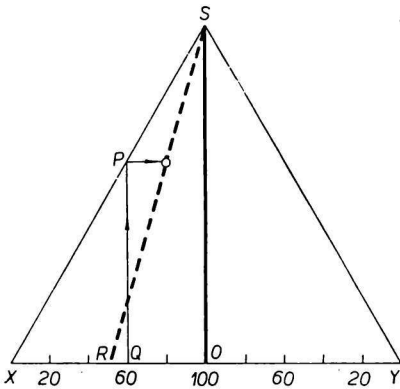


Abb. 2. Konstruktion des Darstellungspunktes für die Zusammensetzung 30% X, 10% Y, 60% S.

ohne Benutzung eines Koordinatennetzes mit Winkeln von 60°. Plaziert man nämlich ein gleichseitiges Dreieck auf übliches Millimeterpapier in der Weise, daß die zum das Lösungsmittel darstellenden Eckpunkt gegenüberliegende Seite mit einer der Geraden des gedruckten Netzes koinzidiert, dann wird die Schnittrichtung durch den Punkt auf jener Seite, der dem entsprechenden Verhältnis der Salzbestandteile entspricht, und den das Lösungsmittel darstellenden Eckpunkt bestimmt. Den Lösungsmittelgehalt kann man dann für einen gegebenen Punkt des Schnitts durch eine einfache Konstruktion finden, die auf die Ähnlichkeit des Dreiecks PQX und SOX gegründet ist, wie dies in Abb. 2 dargetan wird.

Chemikalien und Geräte

Kaliumnitrat und Kaliumchlorid waren Erzeugnisse der Fa. Lachema, Nationalunternehmen, Brno, in der Reinheit p. a. Das Abdampfen des Lösungsmittels wurde in einem Wasserthermostaten unter einem Druck durchgeführt, der durch eine Wasserstrahlpumpe herabgesetzt wird. Die Einstellung des Gleichgewichts erfolgte in einem Höpplerschen Ultrathermostaten, der Brechungsindex wurde mittels des Zeiss-Abbé-Refraktometers gemessen, das mit Hilfe des Höpplerschen Ultrathermostaten temperiert wird.

Ergebnisse und Diskussion

Zwecks Nachprüfung des vorgeschlagenen Verfahrens wurde das Kristallisationsfeld des Kaliumnitrats im System $\text{KNO}_3\text{—KCl—H}_2\text{O}$ bei 25°C gewählt. Die Ergebnisse der Messung des Brechungsindex werden in Abb. 3a veranschaulicht. Die aus ihnen abgeleiteten Punkte der Löslichkeitskurven des Kaliumnitrats und die entsprechenden eutonischen Geraden werden in Abb. 3b angeführt. Die beobachteten Abweichungen von der Grenze des Kristallisationsfeldes des KNO_3 , die im gegebenen

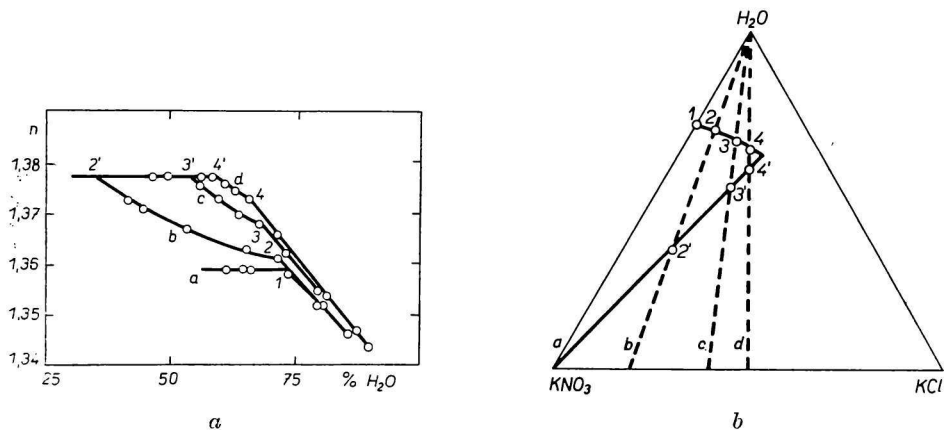


Abb. 3. Studium des Kristallisationsbereichs des KNO_3 im System $\text{KNO}_3\text{—KCl—H}_2\text{O}$ bei 25°C .

1, 2, 3, 4, ..., Punkte der Liquiduskurve; 2', 3', 4', ..., Punkte der eutonischen Geraden.
 a) System $\text{KNO}_3\text{—H}_2\text{O}$; b) Gewichtsverhältnis $\text{KNO}_3 : \text{KCl} = 4,1$; c) Gewichtsverhältnis $\text{KNO}_3 : \text{KCl} = 1,5$; d) Gewichtsverhältnis $\text{KNO}_3 : \text{KCl} = 1,0$.

System von Nikolajev [19] durch Messung der Löslichkeit bestimmt werden (voll ausgezogene Linie in Abb. 3b), befinden sich im Rahmen des experimentellen Fehlers. Diese Schlußfolgerungen erbringen den Nachweis, daß man die dynamische Liquidometrie für die Analyse eines heterogenen Systems benutzen kann.

Die Einstellung des Gleichgewichts dauerte zum Unterschied von uns bei Nikolajev ein bis vier Tage, und wenn man darüber hinaus die wesentlich größeren Zeitanprüche der angewandten Analysen im Vergleich mit der Messung des Brechungsindex in Betracht zieht, wird das vorgeschlagene Verfahren bei einer vergleichbaren Genauigkeit bedeutend rascher bewerkstelligt.

Wir danken Herrn Prof. RNDr. PhMr. S. Škramovský, DrSc., für das unserer Arbeit zum Ausdruck gebrachte Interesse.

Literatur

1. Schreinemakers F. A. H., *Z. Phys. Chem.* **11**, 75 (1893).
2. Schreinemakers F. A. H., *Z. Phys. Chem.* **55**, 71 (1906).
3. Žuravlev E. F., Ševeleva A. D., *Ž. Neorg. Chim.* **5**, 2630 (1960).
4. Žuravlev E. F., Ševeleva A. D., Bogdanovskaja R. L., Kudrjašov S. F., Ščurov V. A., *Ž. Neorg. Chim.* **8**, 1955 (1963).
5. Ševeleva A. D., Bogdanovskaja R. L., Žuravlev E. F., *Ž. Neorg. Chim.* **9**, 1435 (1964).
6. Bogdanovskaja R. L., Ševeleva A. D., Žuravlev E. F., *Ž. Neorg. Chim.* **10**, 1713 (1965).
7. Kudrjašov S. F., Frolova S. I., Uškova A. V., *Ž. Neorg. Chim.* **12**, 2494 (1967).
8. Žuravlev E. F., Kolesnikova A. S., *Ž. Neorg. Chim.* **13**, 2593 (1968).
9. Žuravlev E. F., Nikitina O. G., *Ž. Neorg. Chim.* **13**, 549 (1968).
10. Mininkov N. E., Žuravlev E. F., *Ž. Neorg. Chim.* **14**, 2565 (1969).
11. Žuravlev E. F., Kolesnikova A. S., *Ž. Neorg. Chim.* **14**, 2570 (1969).
12. Žuravlev E. F., Kadanceva M. I., *Ž. Neorg. Chim.* **14**, 2854 (1969).
13. Žuravlev E. F., Goršunova V. P., *Ž. Neorg. Chim.* **15**, 195 (1970).
14. Sirota N. N., *Sostojanije i problemy teorii kristalizacii.* (Zustand und Probleme der Theorie der Kristallisation.) In Sammelwerk *Kristalizacija i fazovyje perechody.* (Kristallisation und Phasenübergänge.) Izdatelstvo Akademii Nauk SSSR, Minsk 1962.
15. Mullin J. W., *Crystallization.* Butterworths, London 1961.
16. Chamskij E. V., *Kristalizacija iz rastvorov.* (Kristallisation aus Lösungen.) Izdatelstvo Nauka, Leningrad 1967.
17. Petrov T. G., Trejbus E. B., Kasatkin A. P., *Vyraščivanije kristallov iz rastvorov.* (Wachstum der Kristalle aus Lösungen.) Izdatelstvo Nauka, Leningrad 1967.
18. Matusevič L. N., *Kristalizacija iz rastvorov v chimičeskoj promyšlennosti.* (Kristallisation aus Lösungen in der chemischen Industrie.) Izdatelstvo Chimija, Moskau 1968.
19. Nikolajev V. I., *Z. Anorg. Chem.* **181**, 249 (1929).

Übersetzt von K. Ullrich