

Zur Herstellung der Erdalkalimetallchlorate und zu den Lösungsgleichgewichten
in den reziproken Salzpaaren $MCl_2 + 2 NaClO_3 = M(ClO_3)_2 + 2 NaCl/H_2O$
($M = Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$)

Von der Fakultät für Chemie und Physik
der Technischen Universität Bergakademie Freiberg

genehmigte

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

Doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt

von M.Si. Asep Supriatna

geboren am 02. Mai 1966 in Ciamis-Indonesien

Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. habil. Horst Holldorf, Freiberg

Prof. Dr. Ing. habil. Wolfgang Kohler, Freiberg

Prof. Dr. rer. nat. habil. Axel König, Erlangen

Tag der Verleihung: 11. Oktober 2002

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung und Problemstellung	4
2. Literaturübersicht	6
2.1 Graphische Behandlung und Erscheinungsformen von reziproken Salzpaaren	6
2.2 Herstellung anorganischer Salze durch reziproke Umsetzung	10
2.3 Produktion und Anwendung von Erdalkalimetallchloraten	17
2.4 Lösungsgleichgewichte in den reziproken Salzpaaren $MCl_2 + 2 NaClO_3 = M(ClO_3)_2 + 2 NaCl/H_2O$ ($M = Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$)	25
2.4.1 Die gemeinsamen Randsysteme $NaCl-H_2O$, $NaClO_3-H_2O$ und $NaCl-NaClO_3-H_2O$	25
2.4.2 Die binären Randsysteme MCl_2-H_2O und $M(ClO_3)_2-H_2O$ ($M = Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$)	28
2.4.3 Ternäre Randsysteme mit Erdalkalimetallsalzen	37
2.4.3.1 Die ternären Randsysteme $MCl_2-M(ClO_3)_2-H_2O$ ($M = Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$)	37
2.4.3.2 Die ternären Randsysteme $NaClO_3-M(ClO_3)_2-H_2O$ ($M = Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$)	39
2.4.3.3 Die ternären Randsysteme $NaCl-MCl_2-H_2O$ ($M = Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$)	40
2.4.4 Literaturübersichten zu den Lösungsgleichgewichten in den reziproken Salzpaaren $MCl_2 + 2 NaClO_3 = M(ClO_3)_2 + 2 NaCl/H_2O$ ($M = Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$)	47
2.4.5 Kenntnis der Bodenkörper in den reziproken Salzpaaren $MCl_2 + 2 NaClO_3 = M(ClO_3)_2 + 2 NaCl/H_2O$ ($M = Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$)	47
3. Ableitung einer präzisierten Aufgabenstellung	49
4. Experimenteller Teil	50
4.1 Vorgehensweise	50
4.2 Versuchsdurchführung	50
4.3 Chemikalien	51
4.4 Analytische Bestimmungsmethoden	51
4.5 Dichte-Bestimmung	56
4.6 Viskositäts-Bestimmung	57
4.7 Röntgenpulverdiffraktometrie	57
4.8 Spektroskopische Untersuchungen	57
4.9 TG/DCS Untersuchungen	58

5.	Zusammenstellung und Diskussion der Ergebnisse	59
5.1	Zusammenstellung und Diskussion der experimentellen Ergebnisse zum System $\text{MgCl}_2 + 2 \text{NaClO}_3 = \text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 + 2 \text{NaCl}/\text{H}_2\text{O}$	59
5.1.1	Randsysteme	59
5.1.2	Das reziproke Salzpaar $\text{MgCl}_2 + 2 \text{NaClO}_3 = \text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 + 2 \text{NaCl}/\text{H}_2\text{O}$	63
5.2	Zusammenstellung und Diskussion der experimentellen Ergebnisse zum System $\text{CaCl}_2 + 2 \text{NaClO}_3 = \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 + 2 \text{NaCl}/\text{H}_2\text{O}$	71
5.2.1	Randsysteme	71
5.2.2	Das reziproke Salzpaar $\text{CaCl}_2 + 2 \text{NaClO}_3 = \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 + 2 \text{NaCl}/\text{H}_2\text{O}$	76
5.3	Zusammenstellung und Diskussion der experimentellen Ergebnisse zum System $\text{SrCl}_2 + 2 \text{NaClO}_3 = \text{Sr}(\text{ClO}_3)_2 + 2 \text{NaCl}/\text{H}_2\text{O}$	84
5.3.1	Randsysteme	84
5.3.2	Das reziproke Salzpaar $\text{SrCl}_2 + 2 \text{NaClO}_3 = \text{Sr}(\text{ClO}_3)_2 + 2 \text{NaCl}/\text{H}_2\text{O}$	88
5.4	Zusammenstellung und Diskussion der experimentellen Ergebnisse zum System $\text{BaCl}_2 + 2 \text{NaClO}_3 = \text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 + 2 \text{NaCl}/\text{H}_2\text{O}$	95
5.4.1	Randsysteme	95
5.4.2	Das reziproke Salzpaar $\text{BaCl}_2 + 2 \text{NaClO}_3 = \text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 + 2 \text{NaCl}/\text{H}_2\text{O}$	98
5.5	IR- und Ramanspektroskopische-Untersuchungen an Erdalkalimetallchlorat(hydrat)en	106
5.6	Thermoanalytische Untersuchungen (TG/DSC-Untersuchungen) an Erdalkalimetallchlorat(hydrat)en	110
6.	Ableitung von Herstellungsverfahren für die Erdalkalimetallchlorate aus Natriumchlorat und den entsprechenden Erdalkalimetallchloriden	120
6.1	Herstellung von Magnesiumchlorat	120
6.2	Herstellung von Calciumchlorat	125
6.3	Herstellung von Strontiumchlorat	129
6.4	Herstellung von Bariumchlorat	133
6.5	Vergleich der Verfahren zur Herstellung von Erdalkalimetallchloraten durch reziproke Umsetzung der entsprechenden Chloride mit Natriumchlorat	138
7.	Zusammenfassung	140
8.	Literaturverzeichnis	145

1. Einleitung und Problemstellung

Systeme des Typs $AX + BY = AY + BX$ mit A und B als Kationen bzw. X und Y als Anionen bezeichnet man als reziproke Salzpaare, wobei vorausgesetzt wird, dass die Zahl der Kationenäquivalente gleich der der Anionenäquivalente und $A + Y = X + B$ ist [1]. Da drei Komponenten ausreichen, um die Gleichgewichtsmischungen zu beschreiben, handelt es sich bei den reziproken Salzpaaren um Dreistoffsysteme. Bei den technisch wichtigen Systemen dieser Art kommt meist Wasser als vierte Komponente hinzu. Bei den wässrigen reziproken Salzpaaren handelt es sich folglich um Vierstoffsysteme.

Technisch wichtige reziproke Umsetzungen sind u. a. die Herstellung von Kaliumnitrat durch Umsetzung von Natriumnitrat mit Kaliumchlorid in wässriger Lösung, die Herstellung von Kaliumsulfat durch Umsetzung von Kaliumchlorid mit $MgSO_4$ -haltigen Komponenten in wässriger Lösung und die angenommene Stufe der Umsetzung von NH_4HCO_3 mit NaCl zu $NaHCO_3$ und NH_4Cl innerhalb des Ammoniak - Soda - Verfahrens.

Die Umsetzung von $NaNO_3$ mit KCl zu KNO_3 und NaCl kann man theoretisch mit 100 %iger Ausbeute realisieren. Dies ist auch deshalb so bemerkenswert, weil es außerdem schwierig ist, einen alternativen Weg für die Umwandlung des Natriumnitrates in das nichthygroskopische Kaliumnitrat aufzuzeigen. Mit der Möglichkeit der reziproken Umwandlung steht in diesem Fall aus ökonomischer und ökologischer Sicht ein konkurrenzloses Verfahren zur Verfügung.

Von den Alkalimetallchloraten werden im technischen Maßstab praktisch nur Natriumchlorat und Kaliumchlorat benötigt. Hier hat man die Möglichkeit, beide Salze in separaten Anlagen auf elektrochemischem Wege durch Elektrolyse der wässrigen Alkalimetallchloridlösungen herzustellen oder die Möglichkeit, mit dem billigeren Rohstoff Natriumchlorid zunächst das gesamte Chlorat auf elektrochemischem Wege herzustellen und von dem erhaltenen Natriumchlorat einen Teil mit Kaliumchlorid reziprok zum nichthygroskopischen Kaliumchlorat umzusetzen. Auch in diesem Fall kann die reziproke Umsetzung theoretisch mit 100 %iger Ausbeute realisiert werden. Allgemein wird heute der zweite Weg der primären Herstellung des Natriumchlorats und dessen teilweise Umsetzung zu Kaliumchlorat gegangen. Die Elektrolyseanlagen werden so größer und damit kostengünstiger. Außerdem erhält man eine größere Flexibilität.

Allgemein werden die aufgeführten reziproken Umsetzungen als spezifische Lösung für den Anwendungsfall angesehen. Es ist darum durchaus von Interesse, die Anwendungsmöglichkeiten dieses Verfahrensprinzips in größerer Breite zu untersuchen. Mit dieser Zielstellung sollen in der vorliegenden Arbeit die Möglichkeit zur Herstellung der Erdalkalimetallchlorate durch reziproke Umsetzung von Natriumchlorat mit den entsprechenden Erdalkalimetallchloriden in wässriger Lösung untersucht werden. Da sich die technischen Prozesse der reziproken Umsetzungen mit Einschränkung exakt aus den Lösungsgleichgewichten der entsprechenden reziproken Salzpaare ableiten lassen, sind in diesem Fall Untersuchungen zu den reziproken Salzpaaren $MCl_2 + 2 NaClO_3 = M(ClO_3)_2 + 2 NaCl/H_2O$ ($M = Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$) bei verschiedenen Temperaturen erforderlich. Da eine Temperaturspanne von 50K für die Durchführung eines polythermen reziproken Prozesses ausreichend ist, und für 25°C besonders viele Literaturdaten zumindest für die binären und ternären Randsysteme vorliegen, sollen die Untersuchungen bei 25°C, 50°C und 75°C durchgeführt werden. Neben den Löslichkeiten und Bodenkörperparagenesen sollen die Dichten und Viskositäten der wässrigen Lösungen bestimmt werden, weil diese Daten für die Auslegung technischer Prozesse unverzichtbar sind. Aus der Literatur wenig bekannte Bodenkörper sind näher zu charakterisieren. Auf der Basis der so erarbeiteten Daten sollen Aussagen über die Möglichkeiten und Grenzen der Anwendung des Prinzips der reziproken Umsetzung bei der Herstellung der Erdalkalimetallchlorate aus Natriumchlorat und den entsprechenden Erdalkalimetallchloriden abgeleitet werden.

2. Literaturübersicht

2.1 Graphische Behandlung und Erscheinungsformen von reziproken Salzpaaren

Recht ausführliche Übersichten zur graphischen Behandlung wässriger reziproker Salzpaare findet man bei Vogel [1], Findlay [2] und Matthes/Wehner [3]. In diesem Kapitel wird auf die graphische Behandlung und die Erscheinungsformen in wässrigen reziproken Salzpaaren nur in dem Umfang eingegangen, wie er zum Verständnis der nachfolgenden Kapitel notwendig ist.

Bereits in der Einleitung wurde festgestellt, dass es sich bei den wässrigen-reziproken Salzpaaren um 4-Stoffsysteme handelt. Im Sinne des Phasengesetzes (Gleichung 2.1)

$$P + F = K + 2 \quad (2.1)$$

P: Anzahl der Phasen

F: Anzahl der Freiheitsgrade

K: Anzahl der Komponenten

sind darum drei Konzentrationsfreiheitsgrade zu berücksichtigen. Die Zusammensetzung der Lösung in einem wässrigen reziproken Salzpaar ist mit drei Konzentrationsangaben eindeutig bestimmt, z.B. durch drei Ionenkonzentrationen in mol/1000 mol H₂O. Für die graphische Darstellung der Phasengleichgewichte in einem wässrigen reziproken Salzpaar sind einschränkende Bedingungen bezüglich der fünf maximal möglichen Freiheitsgrade (Druck, Temperatur und drei Konzentrationen) notwendig.

Zunächst geht man davon aus, dass bei den kondensierten Systemen allgemein der äußere Druck größer als der Dampfdruck des Systems ist. Der Druck ist darum kein Freiheitsgrad mehr. Außerdem fällt der Dampf als Phase weg. In diesem Fall gilt das sogenannte reduzierte Phasengesetz entsprechend Gleichung 2.2:

$$P + F = K + 1 \quad (2.2)$$

Setzt man weiterhin isotherme Bedingungen voraus, so verbleiben nur die drei Konzentrationsfreiheitsgrade. Dieser Fall entspricht der Existenz einer Phase (ungesättigte Lösung) bei drei veränderbaren Konzentrationen. Für die graphische Darstellung einer Isotherme eines wässrigen reziproken Salzpaars braucht man in diesem Fall ein dreidimensionales Modell zur Darstellung der drei Konzentrationsfreiheitsgrade.

In einem solchen Modell würde ein Volumen einem zweiphasigen Zustand (Lösung und ein Bodenkörper), eine Fläche einem zweiphasigen Zustand (Lösung und zwei Bodenkörper) und ein Punkt einem vierphasigen Zustand (Lösung und drei Bodenkörper) entsprechen.

Da dreidimensionale Modelle für die tägliche Arbeit kaum praktikabel sind, ist eine weitere Reduzierung der Freiheitsgrade erforderlich. Allgemein wird auf die Wasserangabe der Lösung bzw. auf die Angabe der Salzmenge in einer bestimmten Wassermenge verzichtet. Man stellt dann in einem zweidimensionalen Diagramm nur die Verhältnisse der Ionen untereinander dar. Dieser Verzicht auf einen Freiheitsgrad muss natürlich der Zunahme der Anzahl der Phasen um eine entsprechen. Für ein einphasiges System gibt es darum kein Existenzfeld. Eine Fläche entspricht einem zweiphasigen Zustand. Linien einem dreiphasigen Zustand und Punkte der Existenz von vier Phasen nebeneinander. Für die Darstellung der Ionen- oder Äquivalentverhältnisse verwendet man allgemein ein Quadrat entsprechend Bild 2.1. Dabei sollen A und B die Kationen und X und Y die Anionen sein. Treten im System zweiwertige Ionen auf, so verwendet man für die einwertigen Ionen Doppelmole. Man spricht in diesem Fall von Äquivalenten. Die Angabe der Äquivalentverhältnisse erfolgt in Übereinstimmung mit der Gleichung 2.3 und 2.4.

$$\text{Äquivalent-\% A} = \frac{A}{A + B} \cdot 100 \quad (2.3)$$

$$\text{Äquivalent-\% Y} = \frac{Y}{Y + X} \cdot 100 \quad (2.4)$$

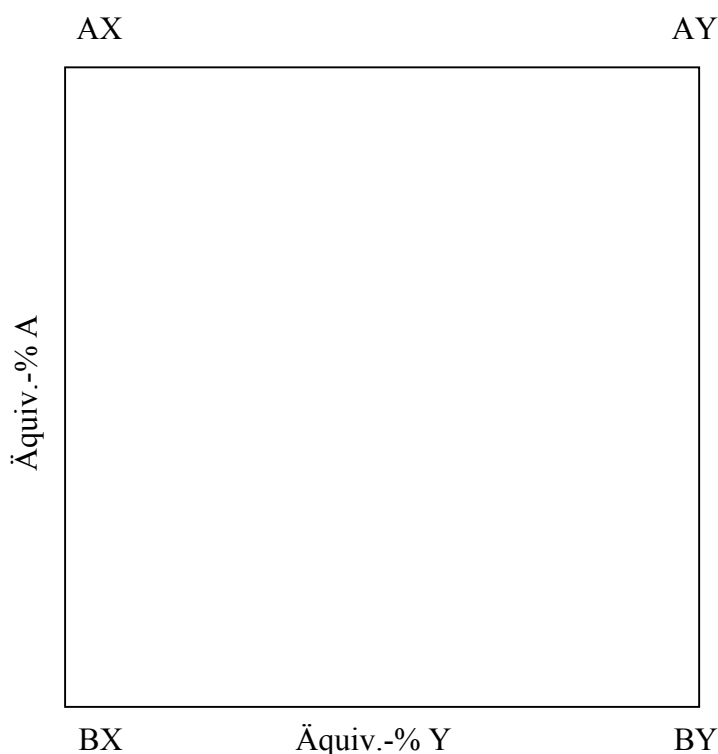


Bild 2.1: Graphische Darstellung von isothermen wässriger reziproker Salzpaare

Im einfachsten Fall treten in einem wässrigen reziproken Salzpaar nur die vier einfachen Salze als wasserfreie Salze oder als Hydrate auf, jedoch keine Doppelsalze und keine verschiedenen Hydratstufen eines einfachen Salzes nebeneinander. In einem solchen Fall kann das Phasendiagramm des Systems in der Temperaturspanne T_1 bis T_5 Erscheinungsformen entsprechend Bild 2.2 durchlaufen. Bei der Temperatur T_1 ist AY-BX das stabile Salzpaar, weil beide Salze eine gemeinsame Existenzlinie haben und diese von der Diagonale AY-BX geschnitten wird (Bild 2.2a). Bei der Temperatur T_2 tritt das stabile Salzpaar BX-AY in das Übergangsintervall ein. Die Diagonale BX-AY schneidet in diesem Fall den Dreisalzpunkt BX-BY-AY, der ab dieser Temperatur inkongruent wird (Bild 2.2b). Das Übergangsintervall für das stabile Salzpaar BX-AY reicht von der Temperatur T_2 bis zur Temperatur T_3 . Bei der Temperatur T_3 wird das System polytherm invariant. Es treten alle vier einfachen Salze nebeneinander auf. Dieser Punkt ist gleichzeitig die Eintrittstemperatur in das Übergangsintervall für das stabile Salzpaar AX-BY (Bild 2.2c). Das Übergangsintervall für das stabile Salzpaar AX-BY reicht bis zur Temperatur T_4 . Bei dieser Temperatur schneidet die Diagonale AX-BY den Dreisalzpunkt AX-BY-AY, der ab dieser Temperatur kongruent wird (Bild 2.2d).

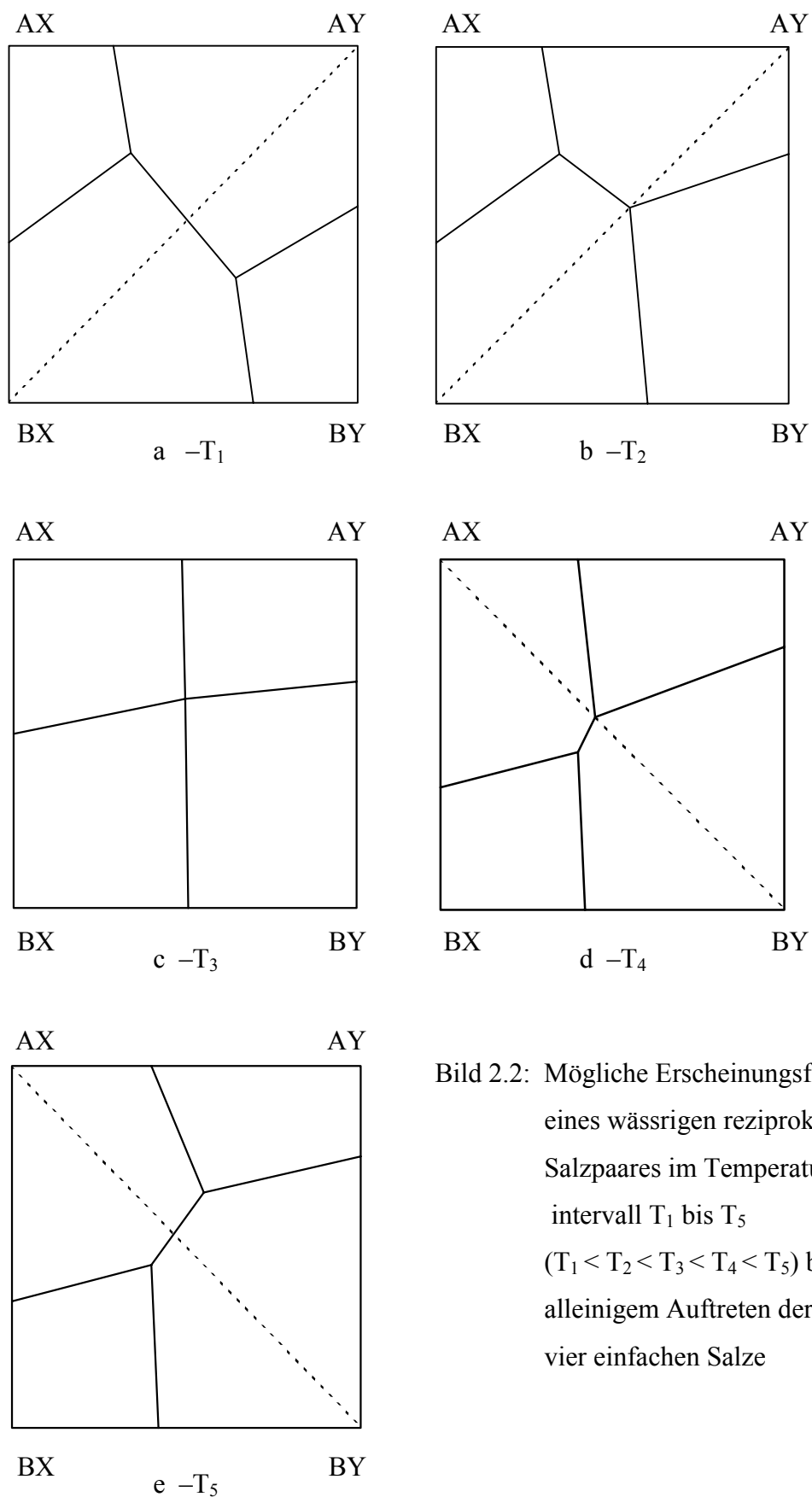


Bild 2.2: Mögliche Erscheinungsformen eines wässrigen reziproken Salzpaars im Temperaturintervall T_1 bis T_5 ($T_1 < T_2 < T_3 < T_4 < T_5$) bei alleinigem Auftreten der vier einfachen Salze

Bei der Temperatur T_5 (Bild 2.2e) ist das Salzpaar AX-BY das stabile Salzpaar, weil es eine gemeinsame Existenzlinie hat, die von der Diagonale AX-BY geschnitten wird. Man kann die beiden Salze AX und BY in Wasser bis zur Sättigung an beiden Salzen eintragen.

Die graphische Behandlung von Kristallisationsvorgängen in wässrigen reziproken Salzpaaren folgt den allgemeinen Grundsätzen für die Behandlung von Ausscheidungs Vorgängen in Mehrstoffsystemen. Für diese Arbeit ist praktisch nur der Grundsatz, dass zunächst immer das Salz auskristallisiert, in dessen Existenzgebiet sich der Darstellende Punkt der Ausgangslösung befindet, von Interesse. Die Kristallisationsbahn folgt dabei der geradlinigen Verlängerung der Verbindungslinie Darstellender Punkt der Lösung - Darstellender Punkt des auskristallisierenden Salzes. Werden Lösungen eines wässrigen reziproken Salzpaars isotherm eingedampft, so muss die Verdampfung des letzten Tropfens Wasser natürlich an einem isotherm invarianten Dreisalzpunkt erfolgen. Abweichungen von dieser Regel ergeben sich nur, wenn die Ausgangslösungen genau auf der Diagonale liegen, die ein stabiles Salzpaar schneidet. Welcher Dreisalzpunkt bei der isothermen Eindampfung Kristallisations-endpunkt ist, lässt sich aus der Lage der Ausgangslösung im Phasendiagramm ableiten, ebenso die Kristallisationsbahn.

2.2 Herstellung anorganischer Salze durch reziproke Umsetzung

Reziproke Umsetzungen können sowohl isotherm als auch polytherm durchgeführt werden. Optimale Verfahrensgestaltungen für die Herstellung anorganischer Salze nach diesem Prinzip lassen sich exakt aus den entsprechenden Phasengleichgewichten ableiten.

Hat das Phasendiagramm eines wässrigen reziproken Salzpaars bei zwei verschiedenen Temperaturen T_1 und T_2 ($T_1 < T_2$) ein Aussehen entsprechend Bild 2.3, so ist die Herstellung der Salze AX und BY aus den Salzen BX und AY durch eine polytherme reziproke Umsetzung möglich.

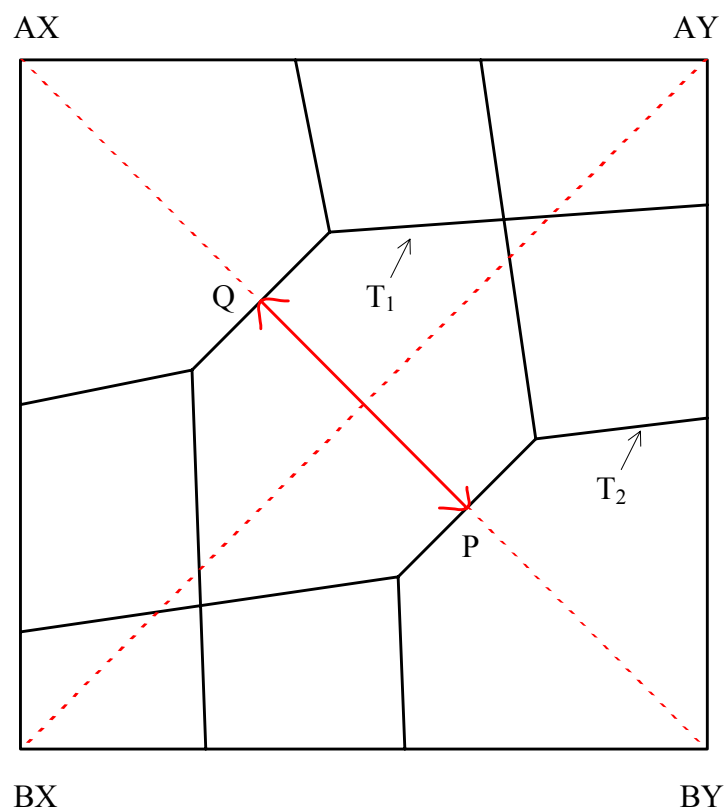


Bild 2.3: Gleichgewichtsdiagramm eines wässrigen reziproken Salzpaars bei zwei verschiedenen Temperaturen ($T_1 < T_2$) zur Ableitung einer polythermen reziproken Umsetzung.

Bei der Temperatur T_2 durchläuft die Diagonale AY-BX in einem weiten Bereich das Existenzgebiet des Salzes AX. Trägt man die beiden Salze AY und BX bei der Temperatur T_2 im Überschuss in Wasser ein, so scheidet sich das Salz AX aus und es entsteht bei geeigneter Dosierung der Ausgangssalze die Lösung P. Das ausgeschiedene Salz AX wird abfiltriert. Da die Lösung P bei der Temperatur T_1 im Existenzgebiet des Salzes BY liegt, muss dieses Salz auskristallisieren. Die Kristallisationsbahn folgt dabei der Verlängerung der Verbindungslinie Darstellender Punkt des Salzes BY-P bis zum Erreichen des Punktes Q. Jetzt wird das Salz BY abfiltriert und die Lösung Q aufgeheizt und wieder mit den Salzen BX und AY versetzt. Es ist leicht zu sehen, dass ein solcher Prozess mit 100%iger Ausbeute abläuft. Praktische Beispiele für eine derartige Verfahrensgestaltung sind die Herstellung von Kaliumnitrat aus Natriumnitrat und Kaliumchlorid und die Herstellung von Kaliumchlorat aus Natriumchlorat und Kaliumchlorid.

Insbesondere in den Fällen, bei denen als eines der Endprodukte ein schwerlösliches Salz mit der damit verbundenen hohen Ausbeute anfällt (Umsetzung von Ammoniumcarbonatlösungen und Anhydrit zu Ammoniumsulfatlösungen und Calciumcarbonat) oder bei denen die wertstoffhaltigen Endlösungen wegen des unvollständigen Umsatzes günstig in begleitenden Prozessen untergebracht werden können (Umsetzung von Ammoniumhydrogencarbonat mit Natriumchlorid zu Natriumhydrogencarbonat und Ammoniumchloridlösungen innerhalb des Ammonia-Soda Verfahrens und die Umsetzung von Magnesiumsulfat mit Kaliumchlorid zu Kaliumsulfat und Magnesiumchloridlösungen) werden auch isotherme reziproke Umsetzungen technisch angewandt. Ein besonders instruktives Beispiel ist die Umsetzung von Magnesiumsulfat mit Kaliumchlorid zu dem wichtigsten chloridfreien Kalidüngemittel Kaliumsulfat.

Bild 2.4 enthält das Gleichgewichtsdiagramm des Systems $2\text{KCl} + \text{MgSO}_4 = \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MgCl}_2/\text{H}_2\text{O}$ bei 25°C mit einer Ausschnittsvergrößerung der MgCl_2 -reichen Ecke und eingezeichneten Konjugationslinien für die Ableitung von Prozessen zur Herstellung von Kaliumsulfat aus Magnesiumsulfat und Kaliumchlorid [4]. Aus dem Gleichgewichtsdiagramm ist zu erkennen, dass sowohl ein einstufiger als auch ein zweistufiger Prozess möglich ist.

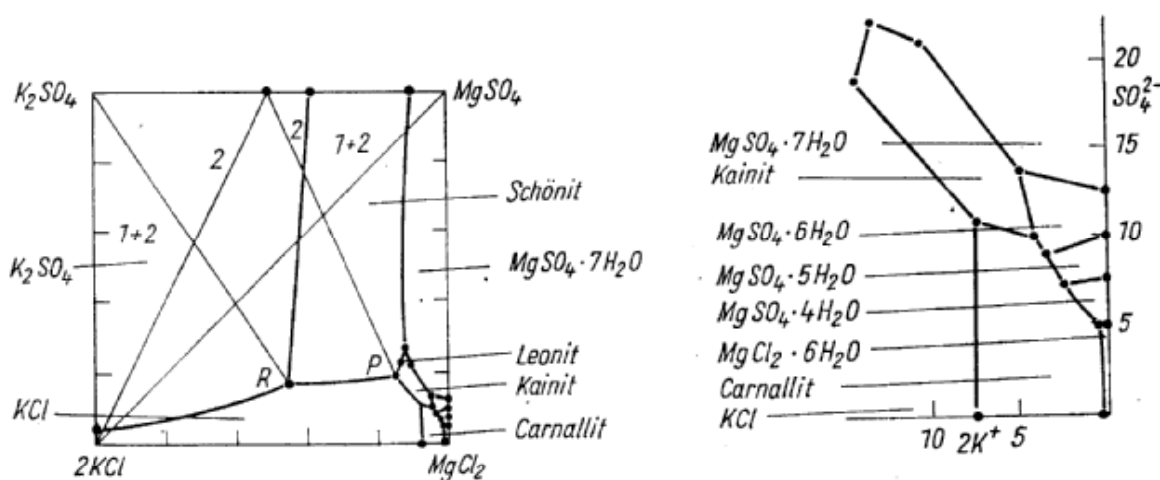


Bild 2.4: Gleichgewichtsdiagramm des Systems $2\text{KCl} + \text{MgSO}_4 = \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MgCl}_2/\text{H}_2\text{O}$ bei 25°C mit Ausschnittsvergrößerung der MgCl_2 -reichen Ecke

- 1: Konjugationslinien zur Ableitung des einstufigen K_2SO_4 -Prozesses
- 2: Konjugationslinien zur Ableitung des zweistufigen K_2SO_4 -Prozesses

Beim einstufigen Verfahren wird KCl mit MgSO_4 entsprechend den Konjugationslinien 1 in solchen Verhältnissen umgesetzt, dass K_2SO_4 und die Lösung R entsteht. Beim Zweistufenverfahren werden entsprechend den Konjugationslinien 2 zunächst Schönit und eine Endlösung P hergestellt. Als Umsetzungsmedium wird dabei die Endlösung der zweiten Stufe eingesetzt (Lösung R).

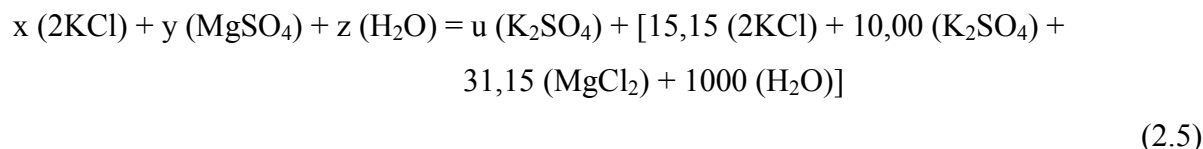
Aus Schönit wird in der zweiten Stufe durch Umsetzung mit weiterem Kaliumchlorid Kaliumsulfat hergestellt. Die Lösungen R und P haben bei 25°C folgende Zusammensetzung in mol Salz/1000 mol H_2O :

Lösung R: 15,15 (2KCl) + 10,00 (K_2SO_4) + 31,15 (MgCl_2) + 1000 (H_2O)

Lösung P: 10,45 (K_2SO_4) + 60,45 (MgCl_2) + 3,70 (MgSO_4) + 1000 (H_2O)

Die theoretischen Ausbeuten einer ein- oder zweistufigen reziproken Umsetzung sind aus den Gleichgewichtsdaten exakt zu berechnen.

Einstufiger Prozess



x, y, z, u Anzahl der Mole

Lösung R in Mole Salz/1000 Mole Lösungsmittel (H_2O)

$$(2\text{K}^+): \quad x = u + 15,15 + 10,00 \quad x = 46,30$$

$$(\text{Mg}^{2+}): \quad y = 31,15 \quad y = 31,15$$

$$(\text{SO}_4^{2-}): \quad y = u + 10,00 \quad u = 21,15$$

$$\text{Ausbeute } (2\text{K}^+) = \frac{u}{x} = 45,7\%$$

$$\text{Ausbeute } (\text{SO}_4^{2-}) = \frac{y}{x} = 67,3\%$$

Zweistufiger Prozess

Herstellung des Endproduktes K_2SO_4 aus dem Doppelsalz Schönit (2. Stufe)

$$x_2 (2\text{KCl}) + y_2 (\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) + z_2 (\text{H}_2\text{O}) = u_2 (\text{K}_2\text{SO}_4) + [15,15 (2\text{KCl}) + 10,00 (\text{K}_2\text{SO}_4) + 31,15 (\text{MgCl}_2) + 1000 (\text{H}_2\text{O})] \quad (2.6)$$

$$(2\text{K}^+): \quad x_2 + y_2 = u_2 + 15,15 + 10,00 \quad x_2 = 46,30$$

$$(\text{Mg}^{2+}): \quad y_2 = 31,15 \quad y_2 = 31,15$$

$$(\text{SO}_4^{2-}): \quad 2y_2 = u_2 + 10,00 \quad u_2 = 52,30$$

$$\text{Ausbeute } (2\text{K}^+) = \frac{u_2}{x_2 + y_2} = 67,5\%$$

$$\text{Ausbeute } (\text{SO}_4^{2-}) = \frac{u_2}{2y_2} = 84,0\%$$

Die Stufe der Doppelsalzherstellung ist nun so zu führen, dass die notwendigen 31,15 Mole Schönit entstehen. Dazu ist ein Molteil der Lösung R zu verwenden, eventuell sind weitere erforderlichen Lösungsmittelmengen durch Wasser zu ergänzen.

Doppelsalzherstellung (1. Stufe)

$$x_1 (2\text{KCl}) + y_1 (\text{MgSO}_4) + [15,15 (2\text{KCl}) + 10,0 (\text{K}_2\text{SO}_4) + 31,15 (\text{MgCl}_2) + 1000 (\text{H}_2\text{O})] + z_1 (\text{H}_2\text{O}) = 31,15 (\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) + u_1 [10,45 (\text{K}_2\text{SO}_4) + 60,45 (\text{MgCl}_2) + 3,70 (\text{MgSO}_4) + 1000 (\text{H}_2\text{O})] \quad (2.7)$$

$$(2\text{K}^+): \quad x_1 + 15,15 + 10,00 = 31,15 + 10,45 u_1 \quad (a)$$

$$(\text{SO}_4^{2-}): \quad y_1 + 10,00 = 62,30 + 10,45 u_1 + 3,70 u_1 \quad (b)$$

$$(\text{Mg}^{2+}): \quad y_1 + 31,15 = 31,15 + 60,45 u_1 + 3,70 u_1 \quad (c)$$

$$(2\text{Cl}^-): \quad x_1 + 15,15 + 31,15 = 60,45 u_1 \quad (d)$$

Daraus folgt:

$$x_1 = 16,732$$

$$y_1 = 66,818$$

$$u_1 = 1,026$$

$$\text{Ausbeute (2K}^+) = \frac{31,15}{x_1 + 15,15 + 10,00} = 74,4\%$$

$$\text{Ausbeute (SO}_4^{2-}) = \frac{62,30}{66,82 + 10,00} = 81,1\%$$

Die Ausbeuten über beide Stufen ergeben sich daraus, dass nur die 52,30 Mole K_2SO_4 der zweiten Stufe und die Lösung P den Prozess verlassen und dass nur die Mengen x_1 und x_2 an KCl und y_2 an MgSO_4 eingeführt werden.

$$\text{Ausbeute (2K}^+) = \frac{52,30}{46,30 + 16,73} = 83,0\%$$

$$\text{Ausbeute (SO}_4^{2-}) = \frac{52,30}{66,82} = 78,3\%$$

Andere zweistufige Prozesse lassen sich völlig analog berechnen.

Aus den Berechnungen ist ersichtlich, dass der zweistufige Prozess dem einstufigen Prozess wegen der höheren Ausbeute eindeutig überlegen ist. Technisch wird darum nur noch der zweistufige Prozess realisiert. Bild 2.5 enthält ein Verfahrensschema für diesen zweistufigen Prozess.

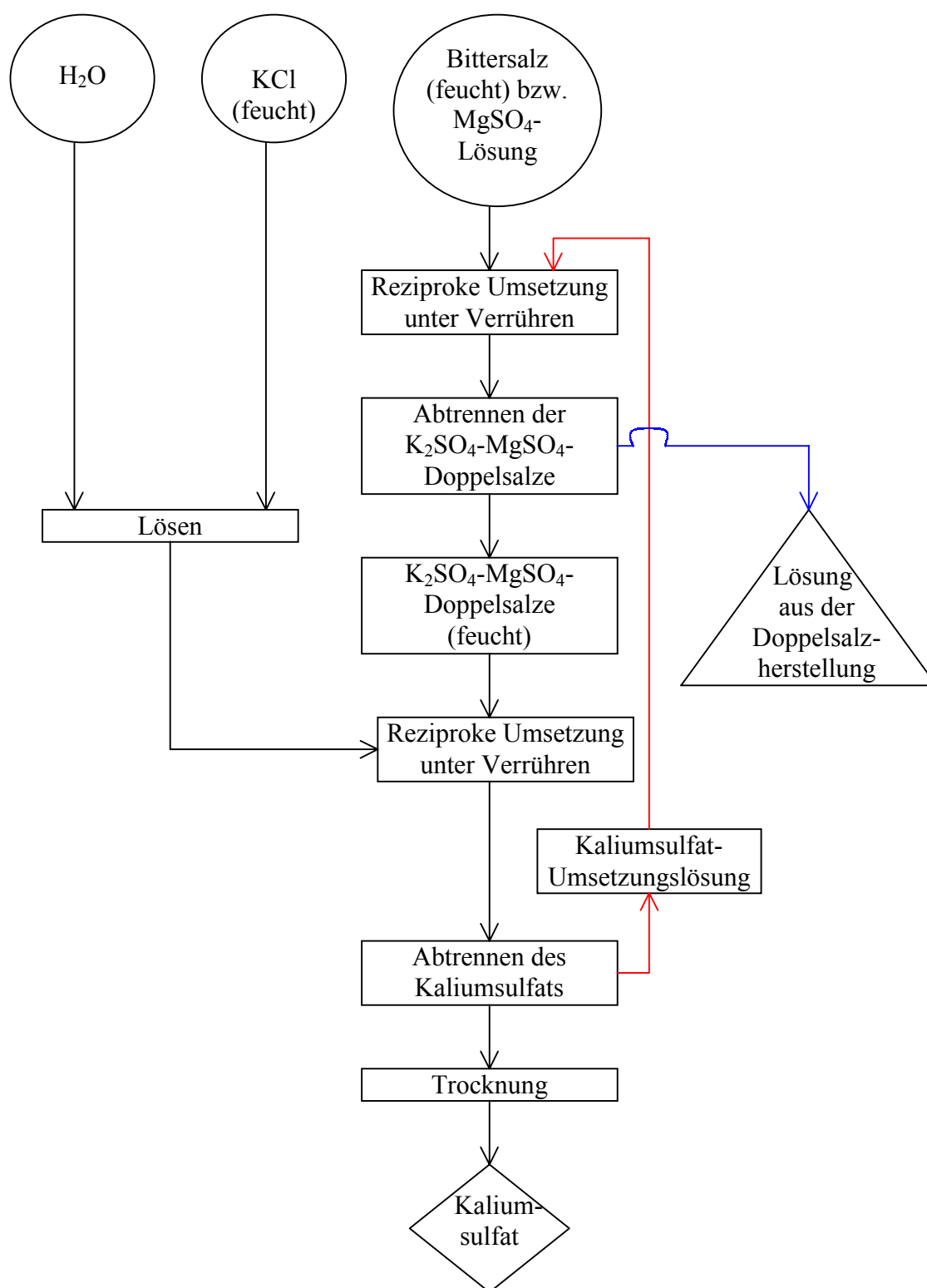


Bild 2.5: Verfahrensschema zur Herstellung von K_2SO_4 durch reziproke Umsetzung

2.3 Produktion und Anwendung von Erdalkalimetallchloraten

In den folgenden Literaturübersichten wird über die Herstellungsmethode für Magnesiumchlorat, Calciumchlorat, Strontiumchlorat, Bariumchlorat und die Anwendungsgebiete dieser Salze berichtet.

Magnesiumchlorat

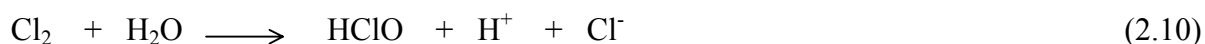
Durch Elektrolyse von Magnesiumchloridlösungen

Die elektrochemische Herstellung von Magnesiumchlorat aus Magnesiumchlorid wird in der Literatur [5,6,7] beschrieben. Durch Elektrolyse einer Magnesiumchloridlösung (80-450 g/l) bei einem pH-Wert von 4,5-6,8 mit oder ohne Natrium- /Magnesium- oder Lithiumdichromat (0,5-4,0 g/l) unter Verwendung von einer Anode aus Bleidioxid, Titanbleidioxid oder ein Edelmetalloxid auf Graphitträgermaterial erhält man Magnesiumchlorat. Die Form der Anode ist zylindrisch. Die Kathode ist konzentrisch um die Anode in einem Abstand von 0,5 – 1,5 cm angeordnet. Die Kathode ist drehbar. Eine Folge der Drehbewegung ist die Selbstreinigung der Kathode vom gebildeten Magnesiumhydroxid.

Die Verfahren zur Herstellung von Erdalkalimetallchloraten und Natriumchlorat auf elektrolytischem Wege unterscheiden sich grundsätzlich nicht. Bei der Elektrolyse von Alkali- oder Erdalkalimetallchloridlösungen scheidet sich an der Anode Chlor und an der Kathode Wasserstoff ab.



Das abgeschiedene Chlor reagiert mit der Lösung

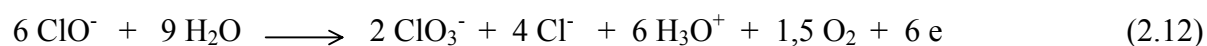


In Anodennähe kann sich entsprechend der Reaktion



Chlorat bilden. Dabei wird das Hypochlorit durch die eigene undissoziierte Säure oxydiert.

Die Chloratbildung ist in diesem Falle eine chemische Oxydation. Dieser Vorgang läuft jedoch in hypochloritsaurer Lösung hinreichend schnell ab. In neutraler Lösung wird vorwiegend ClO^- anodisch oxydiert. Im Resultat dieser Reaktion bildet sich ebenfalls Chlorat und außerdem Sauerstoff.



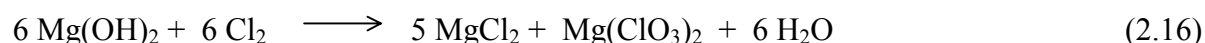
Aus der Gleichung (2.12) ist ersichtlich, dass die elektrochemische Chloratbildung nur mit Stromausbeute von 66,7% erarbeitet werden kann, da 33,3% der Strommenge für die Sauerstoffbildung verbraucht werden. Daher wird bevorzugt die chemische Chloratbildung nach Gleichung 2.11 angestrebt, die mit Stromausbeute von nahezu 100% arbeitet. Deshalb werden in einer modernen Chloratelectrolyseanlage der elektrochemische Reaktor und der chemische Reaktor getrennt, damit die electrochemische Chloratbildung (2.12) minimiert und die chemische Chloratbildung (2.11) vergrößert werden kann.

Neben der anodischen Chloratbildung kann die Stromausbeute durch die kathodische Reduktion von Hypochlorit (2.13) bzw. Chlorat (2.14) und durch die katalytische Zersetzung von Hypochlorit (2.15) verringert werden [4,8].



Durch Chlorierung von Magnesiumhydroxid

Auf frisch gefälltes, in Wasser suspendiertes $\text{Mg}(\text{OH})_2$ wirkt Cl_2 rascher ein als auf ein vorher bei 212°C getrocknetes und dann in H_2O suspendiertes MgO . Die Umwandlung von primär gebildetem Hypochlorit in Chlorat erfolgt rasch und das Verhältnis Cl^- zu ClO_3^- nähert sich auch in konzentrierterer Lösung stark dem der Reaktionsgleichung



entsprechenden Wert von 5 : 1, so dass der O_2 -Verlust beim Zerfall von Hypochlorit sehr klein sein muss. Gelegentlich wird die Lösung während der Reaktion, wahrscheinlich infolge von Oxychloridbildung, halbfest oder teigig [9]. Bei 0°C soll nach Lunge und Landolt [10] mehr als die Hälfte des Cl_2 mit MgO zu MgCl_2 reagieren, während der Rest des Chlors $\text{Mg}(\text{ClO})_2$ bildet, das sich langsam in Chlorat umwandelt. Nach Cunningham [11] läßt man

Chlor bei 40 bis 50 °C einwirken, am besten in Gegenwart eines inerten, mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittels für Chlor, wie CCl_4 , in dem $\text{Mg}(\text{OH})_2$ suspendiert wird. Die Abtrennung des Chlorats von Chlorid erfolgt entweder durch fraktionierte Kristallisation oder durch Extraktion mit Aceton aus einer Lösung, in der das Verhältnis $\text{H}_2\text{O}:(\text{MgCl}_2+\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2)$ nicht größer als 6 : 1 sein soll. Man erhält so ein $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2$ mit nicht mehr als 10% MgCl_2 [12].

Nach dem Verfahren von Wilderman [13] lässt sich die Konzentration an Chlorat beträchtlich erhöhen, wenn man durch Zusatz von Füllkörpern für eine Vergrößerung der Reaktionsoberfläche sorgt und $\text{Mg}(\text{OH})_2$ immer nur portionsweise zusetzt, um eine Abscheidung von festen Stoffen in der Absorptionsapparatur zu vermeiden.

Durch reziproke Umsetzung von $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$ -Lösung mit MgSO_4 -Lösung

Zur Darstellung von $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2$ durch reziproke Umsetzung von $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$ -Lösung mit MgSO_4 -Lösung lässt man die erhaltene Lösung über H_2SO_4 verdunsten oder engt sie in Gegenwart von P_2O_5 bei 10°C zunächst im Vakuum bei 60°C ein [14,15]. Das Eindampfen bei höherer Temperatur darf nicht weiter als bis zur Dichte 1,56 g/ml bei 120°C erfolgen, denn sonst erhält man nach dem Abkühlen eine harte, spröde Masse, die beim Zerkleinern ein trockenes Pulver mit 5 bis 6 Mol H_2O ergibt [16].

Calciumchlorat

Calciumchlorat wird im technischen Maßstab seit etwa 1930 hergestellt. Bis dahin hat es ausschließlich als Zwischenprodukt bei der Gewinnung von KClO_3 nach dem LIEBIG-Verfahren gedient. Das bei der Kalkchlorierung anfallende Calciumchlorat und Calciumchlorid wird in Lösungen zur Unkrautvernichtung verwendet. Es ermöglicht eine, wenn auch beschränkte, wirtschaftliche Verarbeitung von Elektrolyt-Restchlor und gibt die Möglichkeit zur Herstellung entsprechender technischer Produkte. Demgegenüber haben die sonstigen Verfahren zur Herstellung von $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ keine größere technische Bedeutung erlangt.

Durch Elektrolyse von Calciumchloridlösungen

Die elektrochemische Herstellung hat sich nicht durchsetzen können, weil der sich an der Kathode bildende Niederschlag von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ die Zellenspannung in unerwünschter Weise erhöht [17]. Es scheint jedoch gelungen zu sein, die Krustenbildung durch Verwendung von

alkalifreiem CaCl_2 und durch Zusatz von verdünnter Säure und CrO_3 oder CaCrO_4 auf ein erträgliches Maß zurückführen [18].

Durch Chlorierung von Kalkmilch oder von CaCO_3 -Aufschlämmungen

Gasförmiges Cl_2 wird in erhitzte Kalkmilch oder CaCO_3 -Aufschlämmung eingeleitet [19]. Zur Erhöhung des Umsatzes wurde die Verdichtung des Cl_2 unter Verwendung von Mammutpumpen vorgeschlagen [20]. Das Abwasserproblem im Zusammenhang mit der Chloratherstellung nach diesem Verfahren entstand durch Nichtverarbeitung des Abwassers [21].

Die Weiterbehandlung der Chlorat-Chloridlösungen, die auf 1 Mol $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ theoretisch 5 Mol CaCl_2 enthalten sollen, praktisch aber reicher an CaCl_2 sind, hat verschiedene Ziele: Entweder die Gewinnung von Chlorat-Chloridgemischen oder die Herstellung von mehr oder weniger reinem $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$. Begnügt man sich mit der Verarbeitung der Lösung auf ein Salzgemisch, so wird sie -eventuell nach einer Filtration- ohne weitere Umsetzung eingedampft, dabei wird das CaCl_2 wenigstens teilweise entfernt. Dies geschieht durch Konzentrierung der Lösung und darauf folgende Abkühlung [22]. Durch stufenweises Eindampfen und Abkühlen enthält das Endprodukt $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ und CaCl_2 im Verhältnis 70:43 [23]. Aus Lösungen, die in dieser Weise mit Chlorat angereichert sind, wird $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ oder $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bei Temperaturen von 60°C bzw. 30°C zur Kristallisation gebracht [24].

Eine andere Methode zur Abscheidung des CaCl_2 besteht im Zusatz $\text{Ca}(\text{OH})_2$ zur Lösung der beiden Salze bei Temperaturen um 60°C . Dabei fällt schwer lösliches $\text{CaCl}_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ aus, nach dessen Abschleudern das Filtrat 48% $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ und 6% CaCl_2 enthält [25]. Die Lösung ist durch teilweise Entfernung von CaCl_2 und Nachsättigung mit $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ an diesem auf über 50% angereichert. Durch Umsetzung mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bei 50°C bis 100°C und Abkühlung auf 5°C bis 10°C ergibt sich $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$, das unmittelbar zur Unkrautvernichtung dient [26]. Zur Gewinnung von reinem $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ soll ein Verfahren geeignet sein, bei dem $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ aus einem Gemisch mit Chlorit und Chlorid bei 30°C mit Aceton extrahiert wird [27].

Aus Bariumchlorat und Aufschlämmung von CaO

Eine Lösung von 850 g reinem Bariumchlorat in 2 Liter destilliertem Wasser wird unter Rühren mit 2 Litern siedender $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösung solcher Konzentration versetzt, dass Ba^{2+} fast vollständig auskristallisiert wird. Das restliche Ba^{2+} wird durch verdünnte $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lösung abgeschieden. Nach dem Absetzen des Sulfat- und Carbonatniederschlags wird die

NH_4ClO_3 -Lösung filtriert, dann unter Rühren mit einer dicken Aufschlämmung von CaO versetzt, die soviel CaO enthält, dass nach Entfernung des gesamten NH_3 noch ein geringer CaO-Überschuss verbleibt. Dann wird die Mischung gekocht, bis kein NH_3 mehr entweicht und nach Abkühlen und Filtrieren des geringen CaO-Überschusses mit HCl-Lösung neutralisiert. Die erhaltene $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ -Lösung wird bis zur beginnenden Kristallisation eingedampft. Die Kristalle enthalten nach dem Umkristallisieren außer Spuren von Cl^- keine Verunreinigungen [28].

Durch reziproke Umsetzung von CaCl_2 mit siedender Lösung NaClO_3

Von technischer Bedeutung ist die reziproke Umsetzung von CaCl_2 mit siedender NaClO_3 -Lösung, bei der das entstehende NaCl bei geeigneter Konzentration fast völlig aus der Lösung verdrängt werden kann, so dass das feste Endprodukt nach dem Verdampfen neben 97,5% $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ nur 1,3% CaCl_2 und 1% NaCl enthält [29]. Ein ebenfalls zur Unkrautvernichtung geeignetes Gemisch von NaClO_3 , $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und NaCl erhält man durch die gleiche Umsetzung bei Verwendung von CaCl_2 in einer geringeren als der theoretischen Menge [30].

Strontiumchlorat

Durch Elektrolyse von Strontiumchloridlösungen

Die Bildung des $\text{Sr}(\text{ClO}_3)_2$ durch Elektrolyse von SrCl_2 wird in neutraler Lösung durch einen Zusatz von Chromat begünstigt, wodurch die Bildung von Hydroxyd vermieden wird [31]. Nach Ratig [32] lassen sich die, infolge elektrolytischer Zersetzung des gebildeten Hypochlorits entstehenden, sogenannten „Wasserzersetzungsverluste“ (Bildung von O_2 und H_2) durch Gegenwart geringer freier Chlormengen im Elektrolyten auf ein Minimum herabdrücken. Es wird demnach vor oder während der Elektrolyse periodisch oder kontinuierlich gasförmiges Chlor eingeleitet, wobei der Elektrolyt auch noch den Zusatz eines reduktionsverhindernden Mittels erhalten kann.

Eine andere Herstellung auf elektrolytischem Wege ist in der Literatur [33] ebenfalls bekannt. Durch Elektrolyse einer Strontiumchloridlösung (1,5 M) bei einem pH-Wert von 6,0 und 333K unter Verwendung von einer Anode aus Edelmetalloxid oder Platinum mit einer drehbaren Kathode aus Edelstahl erhält man Strontiumchlorat. Das gebildete Strontiumhydroxid wird durch die Drehbewegung der Kathode selbständig gereinigt. Die Stromausbeute kann bis 64% erreicht werden.

Aus wasserfreiem $\text{Sr}(\text{ClO})_2$ und Cl_2O

Eine Suspension von wasserfreiem $\text{Sr}(\text{ClO})_2$ in CCl_4 mit Cl_2O wird für 48 Stunden geschüttelt. Es bildet sich $\text{Sr}(\text{ClO}_3)_2$ nach Reaktionsgleichung:



Während der Bildung ist aller 4 bis 5 Stunden das Erneuern der Cl_2O -haltigen Lösung zweckmäßig [34].

Durch Chlorierung einer Suspension von SrCO_3

Gasförmiges Cl_2 wird in eine Suspension von SrCO_3 bei 70°C bis 90°C eingeleitet [35]. Die Abtrennung von $\text{Sr}(\text{ClO}_3)_2$ aus Mischungen mit SrCl_2 und $\text{Sr}(\text{ClO}_2)_2$ erfolgt durch selektive Extraktion mit Aceton bei 30°C [36].

Durch Umsetzung SrCO_3 mit HClO_3 -Lösung

Eine wässrige HClO_3 -Lösung wird aus einer äquivalenten Menge von $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$ mit H_2SO_4 hergestellt. Eine heiße Suspension SrCO_3 wird hinzugefügt. Die Mischung wird filtriert, verdünnt und $\text{Sr}(\text{ClO}_3)_2$ auskristallisiert [37].

Bariumchlorat

Durch Elektrolyse von Bariumchloridlösungen

Man elektrolysiert eine 30% bis 40%-ige BaCl_2 -Lösung bei 70°C bis 80°C ohne Diaphragma unter Verwendung einer Platinanode und einer Graphitkathode. Durch Zusatz von etwas BaCO_3 oder $\text{Ba}(\text{OH})_2$ zum Elektrolyten wird die Entwicklung von freiem Chlor verhindert und dadurch die Bildung von Hypochlorit sehr erheblich vermindert [38].

Durch Chlorierung einer wässrigen Lösung oder Suspension von $\text{Ba}(\text{OH})_2$ oder BaCO_3

Gasförmiges Chlor wird in eine siedende Lösung oder Suspension von $\text{Ba}(\text{OH})_2$ oder BaCO_3 eingeleitet. Beim Abkühlen kristallisiert ein Gemisch von Bariumchlorat und Bariumchlorid aus [39]. Die Trennung der Salze gelingt, wenn man zunächst nur die Hauptmenge des BaCl_2 auskristallisieren lässt und den Rest Chlorid durch Umsetzung mit der berechneten Menge Ag-Phosphat in etwas Essigsäure beseitigt [40].

Aus wässriger Chlorsäure und Bariumverbindungen

Man setzt eine heiße wässrige KClO_3 - oder NaClO_3 -Lösung mit H_2SiF_6 in einen kleinen Überschuss um, filtriert, neutralisiert mit BaCO_3 und lässt das Filtrat kristallisieren [41,42].

Man vermischt eine Lösung von NaClO_3 mit einer Lösung von Di-oxy-bernsteinsäure, versetzt mit doppeltem Volumen Alkohol, filtriert dieses nach 24 Stunden von dem gebildeten Na-Hydratartrat ab und neutralisiert das Filtrat mit einer Suspension von BaCO_3 [43].

Eine siedende Lösung von NH_4 -Hydratartrat wird mit einer siedenden Lösung KClO_3 vermischt, ein gleiches Volumen Alkohol hinzugefügt, das auskristallisierte K-Hydratartrat abfiltriert, das Filtrat mit BaCO_3 zum Vertreiben des NH_3 gekocht und der Kristallisation überlassen [44].

Die Lösung von NaClO_3 wird mit einer höchstens auf 55°C erwärmten gesättigten Lösung von Oxalsäure vermischt, abgekühlt, das ausgeschiedene Na-Oxalat abfiltriert und das Filtrat mit BaCO_3 neutralisiert [45].

Eine mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührte Mischung von 1 Mol $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, 1 Mol H_2SO_4 und 2 Mol KClO_3 (Al-sulfat und H_2SO_4 in einem kleinen Überschuss) wird eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbad erwärmt, nach völligem Erkalten mit dem mehrfachen Volumen Alkohol vermischt, filtriert und der ausgeschiedene Alaun mit 50 %-igem Alkohol ausgewaschen. Das Filtrat wird mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ neutralisiert, zur Vertreibung der Hauptmenge des Alkohols erwärmt, darauf das ausgefallene BaSO_4 und $\text{Al}(\text{OH})_3$ abfiltriert und das Filtrat eingedampft, wobei $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ auskristallisiert [46].

Durch Umsetzung von Chloratverbindungen mit Bariumchlorid

Gasförmiges Cl_2 wird in Kalkmilch eingeleitet. Die dargestellte $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ enthaltende Rohlauge wird eingeeengt, bis der größte Teil des CaCl_2 auskristallisiert ist. Danach wird in berechneter Menge eine siedende gesättigte Lösung von BaCl_2 zugesetzt. Beim Abkühlen scheiden sich Kristalle von Bariumchlorat mit etwa 10% BaCl_2 aus, die durch Umkristallisation gereinigt werden [47].

Aus einem Lösungsgemisch von NaClO_3 und BaCl_2 scheidet sich beim Eindampfen zunächst NaCl aus. Die Mutterlauge enthält Kristalle mit einem Gehalt von 72% Bariumchlorat, die durch Umkristallisation gereinigt werden [48].

Anwendung von Erdalkalimetallchloraten

Chlorate sind sehr starke Oxydationsmittel. Auf dieser Eigenschaft beruhen praktische Anwendungsgebiete, auch die der Pyrotechnik und Feuerwerkerei. Tabelle 2.1 enthält die Anwendungen von Erdalkalimetallchloraten.

Tabelle 2.1: Anwendung von Magnesium-, Calcium-, Strontium- und Bariumchlorat

Erdalkalimetallchlorat	Einsatzgebiet
Magnesiumchlorat	Entlaubungsmittel [49-53]
Calciumchlorat	Unkrautvertilgungsmittel, Erzeugung von Ammoniumchlorat, Chromchlorat und Kobaltchlorat [54] als Insektizid und zur Saatgutbeize [55] als Zusatz zu Viehfutter [56] als Lösungsmittel für organische NH_3 -Verbindungen, die als Flotationsmittel dienen [57] Bleichung von Pflanzenfasern [58] Bekämpfung von Pflanzen- und Tierschädlingen [59] Herstellung fungizider und bakterizider Mittel [60]
Strontiumchlorat	Feuerwerkerei [54]
Bariumchlorat	Unkrautvertilgungsmittel, Feuerwerkerei, Erzeugung von Ammoniumchlorat, Chromchlorat, Kobaltchlorat, Lithiumchlorat und Magnesiumchlorat [54] Erzeugung von Telluriumchlorat und Feuerwerkerei [61]

Auf Grund dieser Anwendungsgebiete werden ihre Produktionen zu steigern bzw. neue Verfahren zu ihren Produktionen aus Natriumchlorat und Erdalkalimetallchlorid zu entwickeln sein. Optimale reziproke Umsetzungen sind dafür eine gute Möglichkeit.

2.4 Lösungsgleichgewichte in den reziproken Salzpaaren



Die Lösungsgleichgewichte in den reziproken Salzpaaren $\text{MCl}_2 + 2 \text{NaClO}_3 = \text{M}(\text{ClO}_3)_2 + 2 \text{NaCl} / \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$) beinhalten 23 Randsysteme. Diese Randsysteme unterteilen sich in 10 binäre Systeme: $\text{NaCl-H}_2\text{O}$, $\text{NaClO}_3\text{-H}_2\text{O}$, $\text{MCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$), $\text{M}(\text{ClO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$), und in 13 ternäre Systeme: $\text{NaCl-NaClO}_3\text{-H}_2\text{O}$, $\text{NaCl-MCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$), $\text{MCl}_2\text{-M}(\text{ClO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$), $\text{NaClO}_3\text{-M}(\text{ClO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$).

Auf die einzelnen Systeme wird in der nachfolgenden Literaturübersicht eingegangen. Alle Konzentrationsangaben beruhen auf Literaturhinweisen, die zur Vergleichbarkeit einheitlich auf Masse-% Salz umgerechnet sind.

2.4.1 Die gemeinsamen Randsysteme $\text{NaCl-H}_2\text{O}$, $\text{NaClO}_3\text{-H}_2\text{O}$ und $\text{NaCl-NaClO}_3\text{-H}_2\text{O}$

$\text{NaCl-H}_2\text{O}$

Zum System $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ liegt in der Literatur außerordentlich umfangreiches und zuverlässiges Material vor [62-68]. Das System ist durch das Auftreten der drei festen Phasen Eis, NaCl und $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ gekennzeichnet (Bild 2.6). Die Tabelle 2.2 enthält ausgewählte Punkte des Systems $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ mit den NaCl -Sättigungskonzentrationen und den zugehörigen Bodenkörpern. Eine gesättigte NaCl -Lösung siedet unter Normaldruck bei $108,8^\circ\text{C}$ und weist einen Gehalt von 28,90 Masse-% NaCl auf [63]. Die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit des wasserfreien NaCl ist sehr gering.

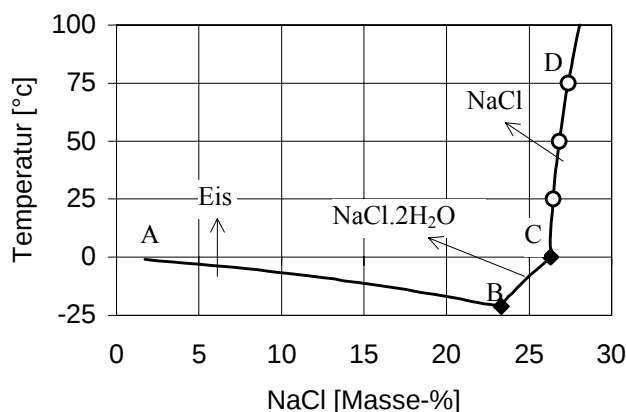


Bild 2.6: System $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ [65]

Tabelle 2.2: Sättigungskonzentrationen von NaCl im System NaCl-H₂O

Temperatur [°C]	Konzentration [Masse-%]	Bodenkörper	Punkte im Bild 2.6	Literatur
-21,2	23,30	Eis + NaCl·2H ₂ O	B	[62]
0,15	26,30	NaCl·2H ₂ O + NaCl	C	[62]
25	26,46	NaCl		[65]
50	26,83	NaCl		[65]
75	27,37	NaCl		[65]

NaClO₃-H₂O

Das System NaClO₃-H₂O ist in der Literatur beschrieben [69-73]. Es ist durch das Auftreten der festen Phasen Eis und NaClO₃ gekennzeichnet (Bild 2.7). Die Tabelle 2.3 enthält ausgewählte Punkte des Systems NaClO₃-H₂O mit den NaClO₃-Sättigungskonzentrationen und den zugehörigen Bodenkörpern.

Der kryohydratische Punkt des Systems liegt bei -17,8 °C und besitzt eine Sättigungskonzentration von 39,74 Masse-% NaClO₃ [69]. Die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit des NaClO₃ ist groß.

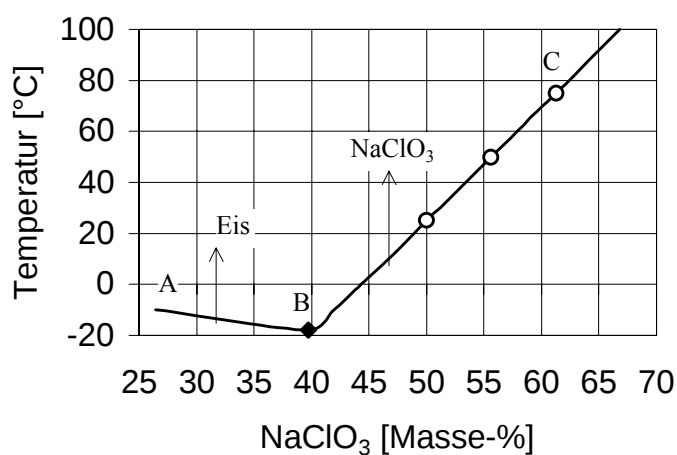
Bild 2.7: System NaClO₃-H₂O [69]

Tabelle 2.3: Gleichgewichte im System $\text{NaClO}_3\text{-H}_2\text{O}$ [69]

Temperatur [°C]	Konzentration [Masse-%]	Bodenkörper	Punkte im Bild 2.7
-17,8	39,74	Eis + NaClO_3	B
25	50,0	NaClO_3	
50	55,6	NaClO_3	
75	61,3	NaClO_3	

$\text{NaCl-NaClO}_3\text{-H}_2\text{O}$

Das System $\text{NaCl-NaClO}_3\text{-H}_2\text{O}$ ist ebenfalls in der Literatur [74-77] beschrieben. In diesem System treten keine Doppelsalze auf. NaCl wird mit steigendem NaClO_3 -Gehalt ausgesalzen und umgekehrt. Bild 2.8 zeigt das ternäre Randsystem $\text{NaCl-NaClO}_3\text{-H}_2\text{O}$ bei verschiedenen Temperaturen. Die Tabelle 2.4 enthält ausgewählte Punkte des Randsystems $\text{NaCl-NaClO}_3\text{-H}_2\text{O}$. An den isothermen invarianten Zweisalzpunkten NaCl-NaClO_3 sinken mit steigender Temperatur die NaCl -Löslichkeiten bei Erhöhung der NaClO_3 -Löslichkeiten.

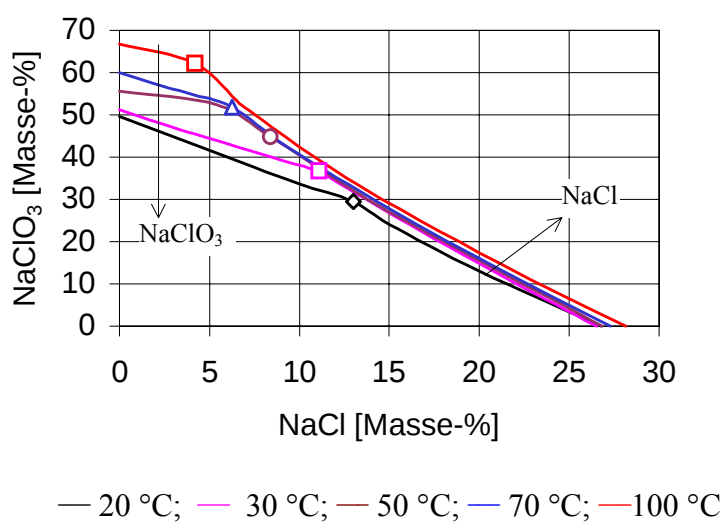
Bild 2.8: System $\text{NaCl-NaClO}_3\text{-H}_2\text{O}$ [75]

Tabelle 2.4: Gleichgewichte im System NaCl-NaClO₃-H₂O [75]

Temperatur [°C]	NaCl [Masse-%]	NaClO ₃ [Masse-%]	Bodenkörper
-26,25	15,38	20,16	Eis + NaCl·2H ₂ O + NaClO ₃
-19,2	15,91	34,99	NaCl·2H ₂ O + NaClO ₃
-9,8	16,57	22,08	NaCl·2H ₂ O + NaClO ₃
-5,7	16,80	22,59	NaCl + NaCl·2H ₂ O + NaClO ₃
10	14,27	28,52	NaCl + NaClO ₃
20	13,0	29,5	NaCl + NaClO ₃
30	11,08	36,79	NaCl + NaClO ₃
50	8,36	44,83	NaCl + NaClO ₃
70	6,26	51,86	NaCl + NaClO ₃
100	4,19	62,19	NaCl + NaClO ₃

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass für die drei gemeinsamen Randsysteme NaCl-H₂O, NaClO₃-H₂O und NaCl-NaClO₃-H₂O ein hinreichendes Material in der Literatur vorliegt. Die Zuverlässigkeit des Materials ist ebenfalls gegeben.

2.4.2 Die binären Randsysteme MCl₂-H₂O und M(ClO₃)₂-H₂O

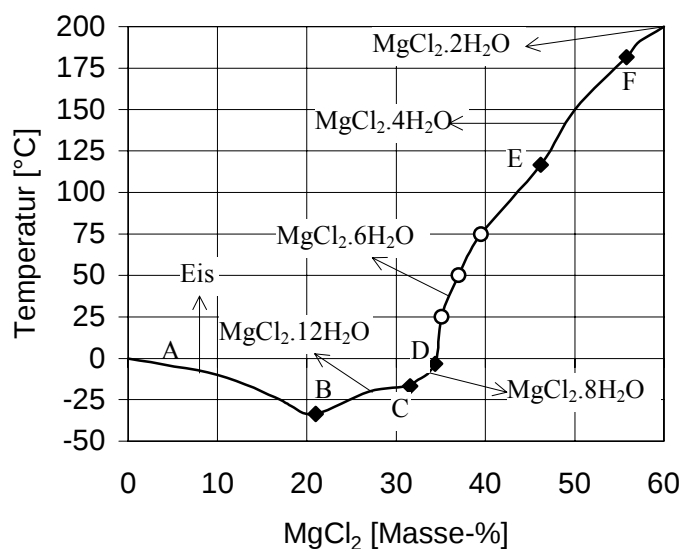
(M = Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺)

MgCl₂-H₂O

Das System MgCl₂-H₂O ist aus der Literatur ausgezeichnet bekannt [78-80]. Eine Darstellung des Systems ist mit dem Bild 2.9 gegeben.

In dem System sind insgesamt fünf verschiedene Hydrate bekannt. Kurve A-B gibt die Zusammensetzung der Lösung im Gleichgewicht mit Eis an. Der Punkt B ist der kryohydratische Punkt (Gleichgewicht Lösung-Eis-MgCl₂·12H₂O). Längs B-C ist MgCl₂·12H₂O der stabile Bodenkörper, längs C-D MgCl₂·8H₂O, längs D-E MgCl₂·6H₂O, längs E-F MgCl₂·4H₂O und oberhalb F MgCl₂·2H₂O.

Die Tabelle 2.5 enthält ausgewählte Punkte des Systems MgCl₂-H₂O mit Konzentrations- und Bodenkörperangaben.

Bild 2.9: System $\text{MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ [78]Tabelle 2.5: Gleichgewichte im System $\text{MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$

Temperatur [°C]	Konzentration [Masse-%]	Bodenkörper	Punkte im Bild 2.9	Literatur
-33,6	21,0	Eis + $\text{MgCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	B	[78]
-16,8	31,6	$\text{MgCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ + $\text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	C	[78]
-3,4	34,4	$\text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ + $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	D	[78]
25	35,5	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		[78]
50	37,2	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		[78]
75	39,15	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		[80]
116,67	46,2	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	E	[78]
181,5	55,8	$\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ + $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	F	[78]

$\text{CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$

Das System $\text{CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ gilt ebenfalls als ausgezeichnet bekannt [81-87]. Es ist im Bild 2.10 dargestellt. Die grundlegenden Untersuchungen stammen von Roozeboom [81].

In diesem System sind insgesamt fünf verschiedene Hydrate bekannt. Kurve A-B gibt die Zusammensetzung der mit Eis im Gleichgewicht stehenden Lösungen an. B ist der kryohydratische Punkt Eis- $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Die Abschnitte B-C, C-D, D-E und oberhalb E entsprechen den Bodenkörpern $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Die

Tabelle 2.6 enthält eine Zusammenstellung ausgewählter Punkte des Systems mit Konzentrations- und Bodenkörperangaben.

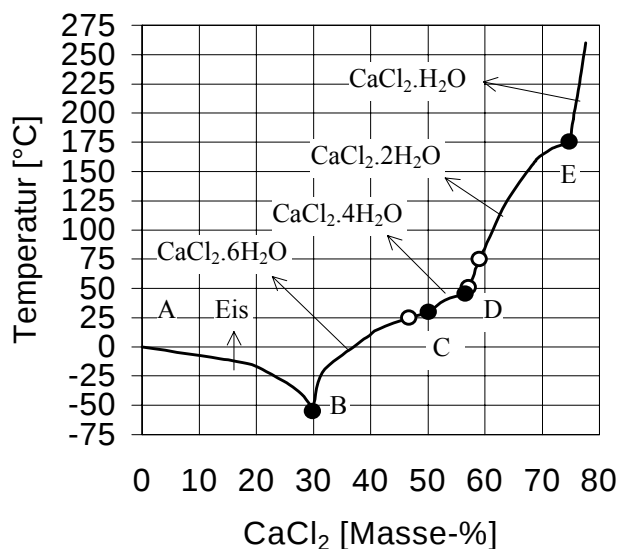


Bild 2.10: System $\text{CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ [81-87]

Tabelle 2.6: Gleichgewichte im System $\text{CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$

Temperatur [°C]	Konzentration [Masse-%]	Bodenkörper	Punkt im Bild 2.10	Literatur
-55	29,9	Eis + $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	B	[81]
25	46,1	$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		[82]
29,8	50,1	$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	C	[81]
45,3	56,6	$\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	D	[81]
50	56,95	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		[81]
75	59,0	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		[81]
175,5	74,8	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	E	[81]

CaCl_2 besitzt eine sehr starke positive Temperaturabhängigkeit der Sättigungskonzentration. Der Siedepunkt einer gesättigten CaCl_2 -Lösung unter Normaldruck liegt bei 178 °C und hat eine Sättigungskonzentration von 75,30 Masse-% CaCl_2 [63].

SrCl₂-H₂O

Für das System SrCl₂-H₂O liegt in der Literatur hinreichendes Material vor [88-98]. In diesem System treten als feste Phasen Eis, SrCl₂·6H₂O, SrCl₂·2H₂O, SrCl₂·H₂O, SrCl₂·0,5H₂O und wasserfreies SrCl₂ auf. Für die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit sind jedoch nur die Hydratstufen SrCl₂·6H₂O und SrCl₂·2H₂O von Interesse. Alle wichtigen Informationen zu dem System SrCl₂-H₂O sind dem Bild 2.11 und der Tabelle 2.7 zu entnehmen.

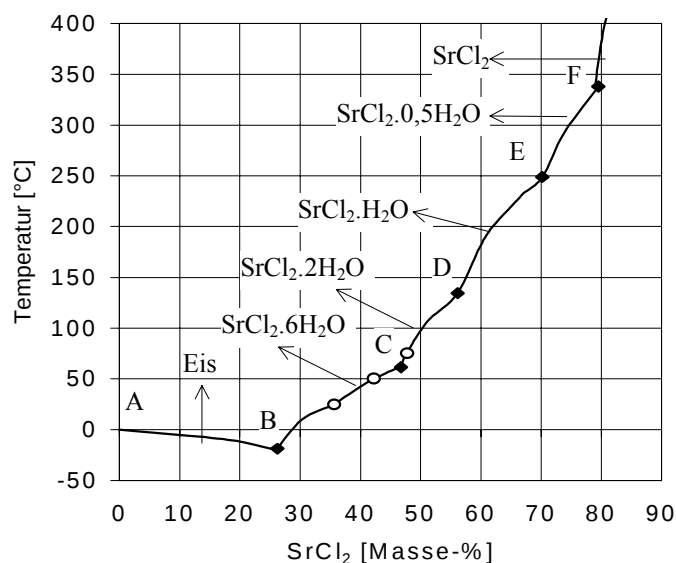


Bild 2.11: System SrCl₂-H₂O [97]

Tabelle 2.7: Gleichgewichte im System SrCl₂-H₂O

Temperatur [°C]	Konzentration [Masse-%]	Bodenkörper	Punkte im Bild 2.11	Literatur
-18,7	26,20	Eis + SrCl ₂ ·6H ₂ O	B	[97]
25	35,68	SrCl ₂ ·6H ₂ O		[98]
50	42,27	SrCl ₂ ·6H ₂ O		[98]
61,3	46,70	SrCl ₂ ·6H ₂ O + SrCl ₂ ·2H ₂ O	C	[97]
75	47,80	SrCl ₂ ·2H ₂ O		Interpoliert
134,4	56,10	SrCl ₂ ·2H ₂ O + SrCl ₂ ·H ₂ O	D	[97]
249	70,20	SrCl ₂ ·H ₂ O + SrCl ₂ ·0,5H ₂ O	E	[97]
338	79,50	SrCl ₂ ·0,5H ₂ O + SrCl ₂	F	[97]

Die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von SrCl_2 ist positiv. Eine gesättigte SrCl_2 -Lösung siedet unter Normaldruck bei $117\text{ }^\circ\text{C}$ und hat eine Sättigungskonzentration von 52,90 Masse-% SrCl_2 [63].

$\text{BaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$

Das System $\text{BaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ ist in der Literatur [99-103] beschrieben. Es ist durch das Auftreten von vier festen Phasen: Eis, $\text{BaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{BaCl}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$ und BaCl_2 gekennzeichnet. Bild 2.12 zeigt das System $\text{BaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$. Kurve A-B gibt die Zusammensetzung der mit Eis im Gleichgewicht befindlichen Lösung an, in B scheidet sich Eis + $\text{BaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ab, längs B-C ist $\text{BaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, längs C-D $\text{BaCl}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$ der stabile Bodenkörper. Die Tabelle 2.8 enthält ausgewählte Punkte des Systems $\text{BaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$. Die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit des BaCl_2 ist gering.

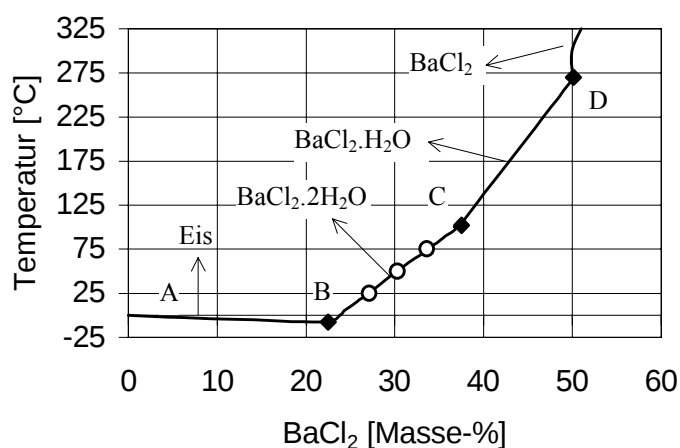


Bild 2.12: System $\text{BaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ [99-102]

Tabelle 2.8: Gleichgewichte im System $\text{BaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$

Temperatur [°C]	Konzentration [Masse-%]	Bodenkörper	Punkte im Bild 2.12	Literatur
-7,8	22,5	Eis + $\text{BaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	B	[99]
25	27,1	$\text{BaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$		[101]
50	30,3	$\text{BaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$		[101]
75	33,6	$\text{BaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$		[101]
102,1	37,5	$\text{BaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + $\text{BaCl}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$	C	[102]
270	50,1	$\text{BaCl}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$ + BaCl_2	D	[101]

Mg(ClO₃)₂-H₂O

Zum System Mg(ClO₃)₂-H₂O liegen in der Literatur nur zwei Veröffentlichungen vor, die außerdem widersprüchlich sind [104,105]. Die Daten sind im Bild 2.13 dargestellt. Nach [104] existiert von 18°C bis 35°C Mg(ClO₃)₂·6H₂O als Bodenkörper und von 42°C bis 65,5°C Mg(ClO₃)₂·4H₂O, während nach [105] zwischen 39,5°C und 93°C Mg(ClO₃)₂·2H₂O als stabiler Bodenkörper existieren soll. Die Tabelle 2.9 enthält die Literaturwerte zum System Mg(ClO₃)₂-H₂O. Mit den freien Zeilen für 25°C, 50°C und 75°C soll deutlich gemacht werden, dass für die in dieser Arbeit interessierenden Temperaturen keine zuverlässigen Daten vorliegen. Mg(ClO₃)₂ ist sehr leicht löslich in Alkohol [106] und löslich in Aceton [107].

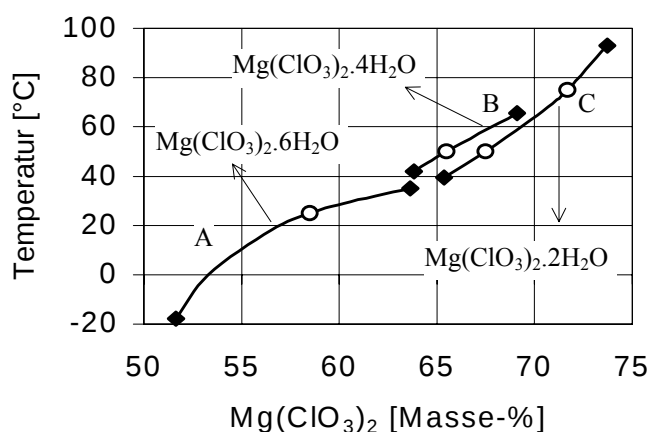


Bild 2.13: Darstellung der Literaturdaten zum System Mg(ClO₃)₂-H₂O [104,105]

Tabelle 2.9: Literaturwerte zum System Mg(ClO₃)₂-H₂O

Temperatur [°C]	Konzentration [Masse-%]	Bodenkörper	Kurve	Literatur
-18	51,64	Mg(ClO ₃) ₂ ·6H ₂ O	A	[104]
25				
35	63,65	Mg(ClO ₃) ₂ ·6H ₂ O	A	[104]
42	63,83	Mg(ClO ₃) ₂ ·4H ₂ O	B	[104]
50				
65,5	69,12	Mg(ClO ₃) ₂ ·4H ₂ O	B	[104]
39,5	65,37	Mg(ClO ₃) ₂ ·2H ₂ O	C	[105]
50				
75				
93	73,71	Mg(ClO ₃) ₂ ·2H ₂ O	C	[105]

$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$

Zum System $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ liegt in der Literatur wieder sicheres Material vor [28, 105, 108-112]. Ausgewählte Daten zum System $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ sind in der Tabelle 2.10 zusammengestellt. Mit dem Bild 2.14 ist eine graphische Darstellung dieser Daten gegeben.

Tabelle 2.10: Ausgewählte Daten zum System $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$

Temperatur [°C]	Konzentration [Masse-%]	Bodenkörper	Punkt im Bild 2.14	Literatur
-41	45,5	Eis + $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	B	[108]
-26,8	55	$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	C	[108]
-7,8	62,7	$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ + $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	D	[108]
25	66,3	$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		[28]
50	71,73	$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		[112]
75	76,4	$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		Interpoliert
76	77	$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$	E	[108]

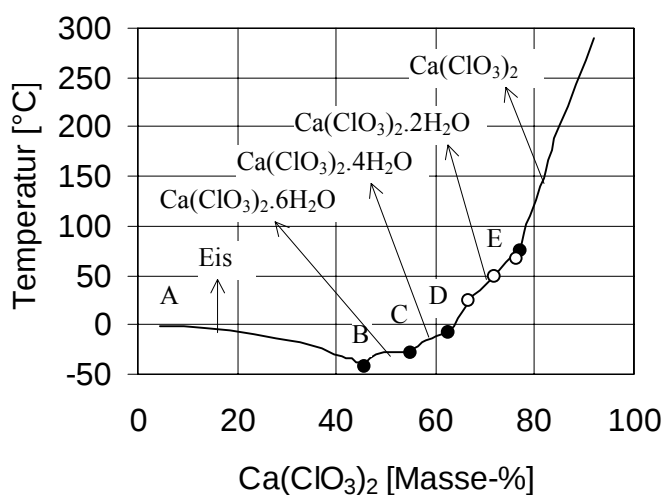


Bild 2.14: System $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ [108]

Die Lösung des Systems $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ ist sehr viskos und neigt zur Unterkühlung [108].

$\text{Sr}(\text{ClO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$

Zum System $\text{Sr}(\text{ClO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ liegen in der Literatur ebenfalls nur zwei Arbeiten vor [37,105] wovon nur die Arbeit von Linke [37] Bedeutung hat. Linke untersucht das System vom kryohydratischen Punkt bis zur Siedetemperatur bei Normaldruck und Sättigung an einem Bodenkörper. Die Daten können als gesichert angesehen werden. Die Tabelle 2.11 enthält Daten zum System $\text{Sr}(\text{ClO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$.

Tabelle 2.11: Ausgewählte Daten zum System $\text{Sr}(\text{ClO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ [37]

Temperatur [°C]	Konzentration [Masse-%]	Bodenkörper	Punkte im Bild 2.15
-37,0	54,5	Eis + $\text{Sr}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	B
10	63,4	$\text{Sr}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ + $\text{Sr}(\text{ClO}_3)_2$	C
25	63,78	$\text{Sr}(\text{ClO}_3)_2$	
50	64,65	$\text{Sr}(\text{ClO}_3)_2$	
75	66	$\text{Sr}(\text{ClO}_3)_2$	

Mit dem Bild 2.15 ist die graphische Darstellung dieser Daten gegeben. Im System $\text{Sr}(\text{ClO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ treten als feste Phasen Eis, $\text{Sr}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Sr}(\text{ClO}_3)_2$ auf. Für die vorliegende Arbeit ist wichtig, dass im Temperaturbereich von 25°C bis 75°C nur mit dem Auftreten von wasserfreiem Strontiumchlorat gerechnet werden muss.

Die Dichte der gesättigten $\text{Sr}(\text{ClO}_3)_2$ -Lösung bei 10 °C ist 1,829 g/cm³. Eine an $\text{Sr}(\text{ClO}_3)_2$ gesättigte Lösung siedet unter Normaldruck bei 121°C und hat eine Dichte von 1,867 g/cm³ [37].

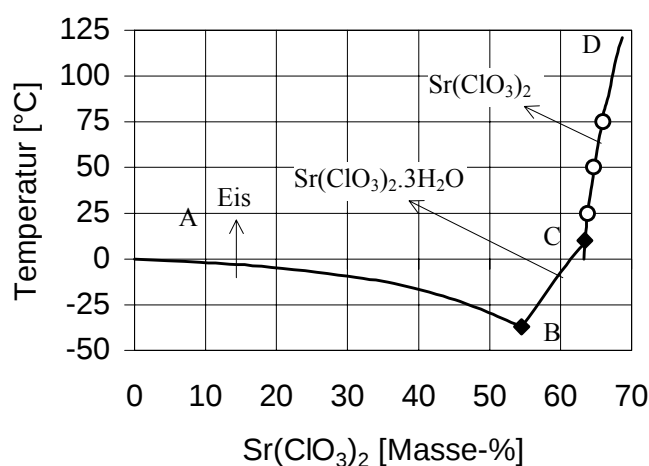


Bild 2.15: System $\text{Sr}(\text{ClO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ [37]

Ba(ClO₃)₂-H₂O

Für das System Ba(ClO₃)₂-H₂O liegt in der Literatur hinreichendes Material vor [113,114]. Als feste Phasen treten nur Eis und Ba(ClO₃)₂·H₂O auf. Tabelle 2.12 enthält eine Zusammenstellung ausgewählter Punkte des Systems.

Tabelle 2.12: Ausgewählte Daten zum System Ba(ClO₃)₂-H₂O [113]

Temperatur [°C]	Konzentration [Masse-%]	Bodenkörper	Punkte im Bild 2.11
2,749 ± 0,004	15,28	Kryohydrat Eis + Ba(ClO ₃) ₂ ·H ₂ O	B
25	27,57	Ba(ClO ₃) ₂ ·H ₂ O	
50	36,69	Ba(ClO ₃) ₂ ·H ₂ O	
75	44,50	Ba(ClO ₃) ₂ ·H ₂ O	Interpoliert

Die graphische Darstellung der Werte aus Tabelle 2.12 ist mit dem Bild 2.16 gegeben.

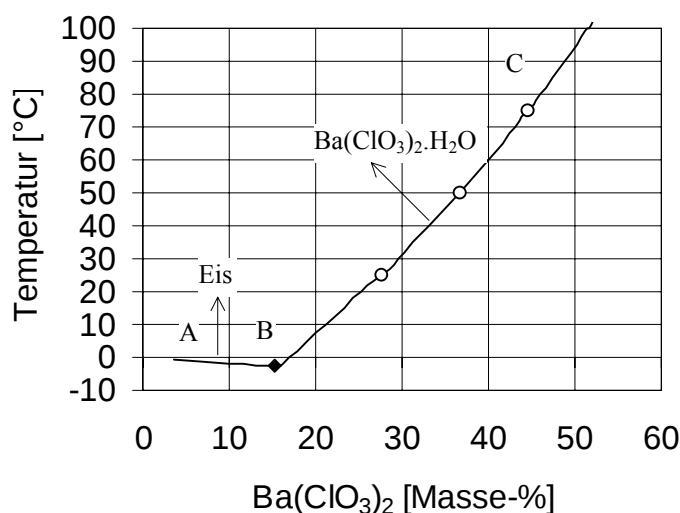
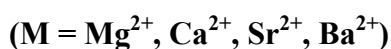


Bild 2.16: System Ba(ClO₃)₂-H₂O [113]

Eine gesättigte Ba(ClO₃)₂-Lösung siedet unter Normaldruck bei 105,6 °C und weist einen Gehalt von 52,62 Masse-% Ba(ClO₃)₂ auf [113]. Die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit des Ba(ClO₃)₂ ist stark.

2.4.3 Ternäre Randsysteme mit Erdalkalimetallsalzen

2.4.3.1 Die ternären Randsysteme $\text{MCl}_2\text{-M}(\text{ClO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$



Die ternären Randsysteme $\text{MgCl}_2\text{-Mg}(\text{ClO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ und $\text{SrCl}_2\text{-Sr}(\text{ClO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ sind in der Literatur nicht belegt.

$\text{CaCl}_2\text{-Ca}(\text{ClO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$

Das System $\text{CaCl}_2\text{-Ca}(\text{ClO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ kann als recht gut untersucht angesehen werden [28, 110, 115-120]. Tabelle 2.13 enthält ausgewählte Literaturwerte zum System $\text{CaCl}_2\text{-Ca}(\text{ClO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$, vorzugsweise für die Zweisalzpunkte des Temperaturbereiches dieser Arbeit.

Tabelle 2.13: Ausgewählte Daten zum System $\text{CaCl}_2\text{-Ca}(\text{ClO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$

Temperatur [°C]	CaCl_2 [Masse-%]	$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ [Masse-%]	Bodenkörper	Literatur
-56	20,5	17,5	Eis + $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	[115]
0	16,90	42,42	$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	[116]
15	28,2	33,4	$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	[117]
20	33,84	22,88	$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	[110]
20	28,29	33,47	$\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ + $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	[110]
25	30,65	33,36	$\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ + $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	[28]
25	42,60	8,85	$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	[28]
25	31,20	34,20	$\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ + $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	[115]
25	42,00	11,5	$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	[115]
45	28,8	44,42	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	[117]
45	55,5	1,5	$\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ + $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	[117]
55	29,69	41,74	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$	[120]
55	51,78	21,04	$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ + $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	[120]
75	34,03	41,94	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$	[120]

Mit dem Bild 2.17 ist eine graphische Darstellung der Literaturdaten für 20°C, 25°C, 55°C und 75°C gegeben.

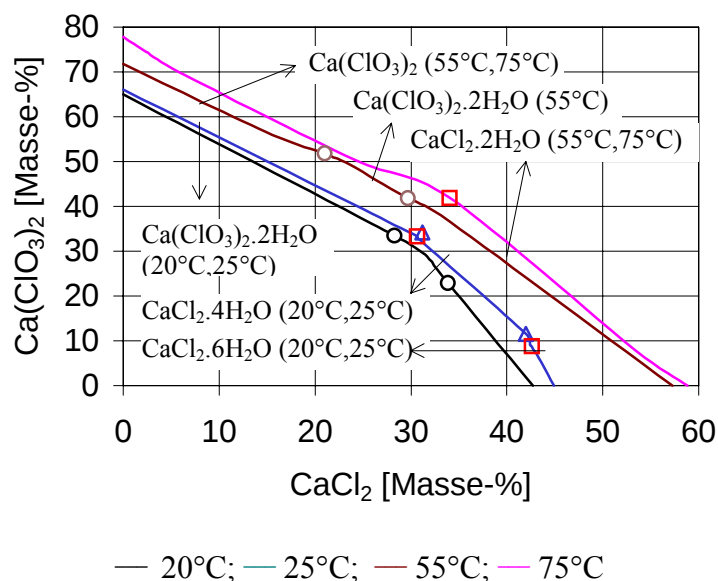


Bild 2.17: Isothermen des Systems $\text{CaCl}_2\text{-Ca}(\text{ClO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ [28, 110, 115, 120]

Für die vorliegende Arbeit ist wichtig, dass aus der Sicht des Randsystems $\text{CaCl}_2\text{-Ca}(\text{ClO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ im reziproken Salzpaar mit dem Auftreten der Bodenkörper $\text{CaCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ gerechnet werden muss.

$\text{BaCl}_2\text{-Ba}(\text{ClO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$

Für das System $\text{BaCl}_2\text{-Ba}(\text{ClO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ liegen nur Daten für 20 °C [121] und für 25°C [122] in der Literatur vor.

Die Tabelle 2.14 enthält die in der Literatur gefundenen Daten für die Zweisalzpunkte des Systems $\text{BaCl}_2\text{-Ba}(\text{ClO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ bei 20°C und 25°C.

Tabelle: 2.14: Zweisalzpunkte des Systems $\text{BaCl}_2\text{-Ba}(\text{ClO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$

Temperatur [°C]	BaCl_2 [Masse-%]	$\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$ [Masse-%]	Dichte	Bodenkörper	Literatur
20	17,00	22,84	-	$\text{BaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Ba}(\text{ClO}_3)_2\cdot \text{H}_2\text{O}$	[121]
25	21,06	14,73	1,398	$\text{BaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Ba}(\text{ClO}_3)_2\cdot \text{H}_2\text{O}$	[122]

Mit dem Bild 2.18 liegt eine graphische Darstellung der Isothermen für 20°C und 25°C des Systems vor. Als Bodenkörper treten im untersuchten Temperaturbereich nur $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ auf.

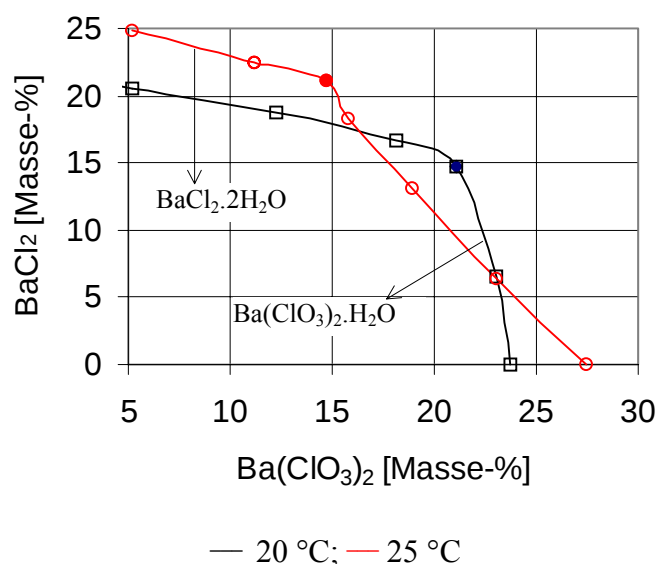


Bild 2.18: Isothermen des Systems BaCl_2 - $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$ - H_2O [121, 122]

2.4.3.2 Die ternären Randsysteme NaClO_3 - $\text{M}(\text{ClO}_3)_2$ - H_2O

($\text{M} = \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$)

Die ternären Randsysteme NaClO_3 - $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2$ - H_2O , NaClO_3 - $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ - H_2O und NaClO_3 - $\text{Sr}(\text{ClO}_3)_2$ - H_2O sind in der Literatur nicht belegt.

NaClO_3 - $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$ - H_2O

Zum System NaClO_3 - $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$ - H_2O liegt in der Literatur nur eine Arbeit älteren Datums zur 20°C-Isotherme vor [121]. Bei 20 °C sind NaClO_3 und $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ die stabilen Bodenkörper. Bild 2.19 enthält die Darstellung der Literaturdaten zum System NaClO_3 - $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$ - H_2O . Am Zweisalzpunkt NaClO_3 - $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ hat die Lösung folgende Gehalte: 43,2 Masse% NaClO_3 und 2,89 Masse-% $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$. Der auffällige Verlauf der Löslichkeitskurve im Bereich der $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Sättigung lässt Zweifel an der Richtigkeit der Werte berechtigt erscheinen.

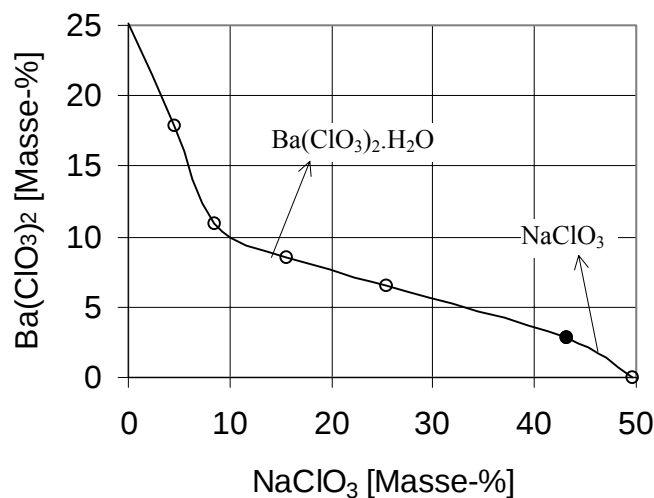


Bild 2.19: 20°C-Isotherme des Systems NaClO₃-Ba(ClO₃)₂-H₂O [121]

2.4.3.3 Die ternären Randsysteme NaCl-MgCl₂-H₂O

(M = Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺)

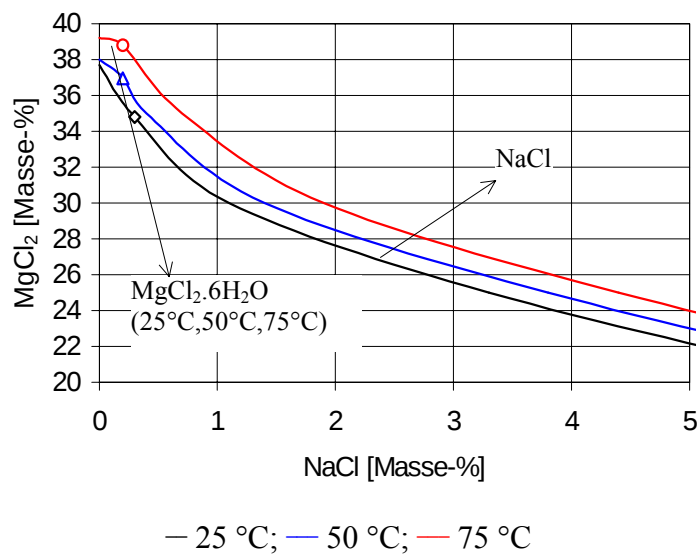
NaCl-MgCl₂-H₂O

Das ternäre System NaCl-MgCl₂-H₂O gehört zur Familie der Randsysteme des quinären Systems der ozeanischen Salze Na⁺, K⁺, Mg²⁺/Cl⁻, SO₄²⁻//H₂O. So ist es nur folgerichtig, dass das System ausgezeichnet bekannt ist [80, 123-139]. Im hier interessierenden Temperaturbereich zwischen 25°C und 75°C treten im System NaCl-MgCl₂-H₂O nur NaCl und MgCl₂·6H₂O als feste Phasen auf. Mit diesen Bodenkörpern muss damit auch im reziproken Salzpaar $\text{MgCl}_2 + 2\text{NaClO}_3 = \text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 + 2\text{NaCl}/\text{H}_2\text{O}$ gerechnet werden. Die Tabelle 2.15 enthält Literaturdaten zu den Zweisalzpunkten NaCl - MgCl₂·6H₂O des Systems NaCl-MgCl₂-H₂O bei 25°C, 50°C und 75°C.

Tabelle 2.15: Literaturdaten zu den Zweisalzpunkten NaCl - MgCl₂·6H₂O des Systems
NaCl-MgCl₂-H₂O bei 25°C, 50°C und 75°C

Temperatur [°C]	NaCl [Masse-%]	MgCl₂ [Masse-%]	Bodenkörper	Literatur
25	1,00	34,8	NaCl + MgCl ₂ ·6H ₂ O	[125]
25	0,48	35,68	NaCl + MgCl ₂ ·6H ₂ O	[126]
25	0,97	35,0	NaCl + MgCl ₂ ·6H ₂ O	[127]
25	0,3	35,2	NaCl + MgCl ₂ ·6H ₂ O	[128]
25	0,34	35,44	NaCl + MgCl ₂ ·6H ₂ O	[129]
25	0,33	35,44	NaCl + MgCl ₂ ·6H ₂ O	[130]
25	0,71	34,70	NaCl + MgCl ₂ ·6H ₂ O	[131]
25	0,23	35,67	NaCl + MgCl ₂ ·6H ₂ O	[132]
25	0,41	35,76	NaCl + MgCl ₂ ·6H ₂ O	[133]
25	0,56	35,04	NaCl + MgCl ₂ ·6H ₂ O	[134]
25	0,41	35,87	NaCl + MgCl ₂ ·6H ₂ O	[135]
25	0,36	35,48	NaCl + MgCl ₂ ·6H ₂ O	[136]
25	0,3	35,55	NaCl + MgCl ₂ ·6H ₂ O	[137]
50	0,3	36,9	NaCl + MgCl ₂ ·6H ₂ O	[128]
50	0,41	36,94	NaCl + MgCl ₂ ·6H ₂ O	[129]
50	0,33	37,35	NaCl + MgCl ₂ ·6H ₂ O	[138]
50	0,18	37,24	NaCl + MgCl ₂ ·6H ₂ O	[136]
50	0,2	36,95	NaCl + MgCl ₂ ·6H ₂ O	[137]
75	0,69	38,5	NaCl + MgCl ₂ ·6H ₂ O	[80]
75	0,4	38,9	NaCl + MgCl ₂ ·6H ₂ O	[128]
75	0,2	39,05	NaCl + MgCl ₂ ·6H ₂ O	[137]

Das Bild 2.20 enthält eine Darstellung des Systems NaCl-MgCl₂-H₂O mit den Isothermen bei 25°C, 50°C und 75°C.



Das Bild 2.20: Isothermen des Systems NaCl-MgCl₂-H₂O [137]

Charakteristisch für das System NaCl-MgCl₂-H₂O ist, dass NaCl durch MgCl₂ nahezu vollständig ausgesalzen wird.

NaCl-CaCl₂-H₂O

Zum System NaCl-CaCl₂-H₂O liegt in der Literatur umfangreiches und zuverlässiges Datenmaterial vor [137,140-156]. Ausgewählte Daten zum System NaCl-CaCl₂-H₂O enthält die Tabelle 2.16.

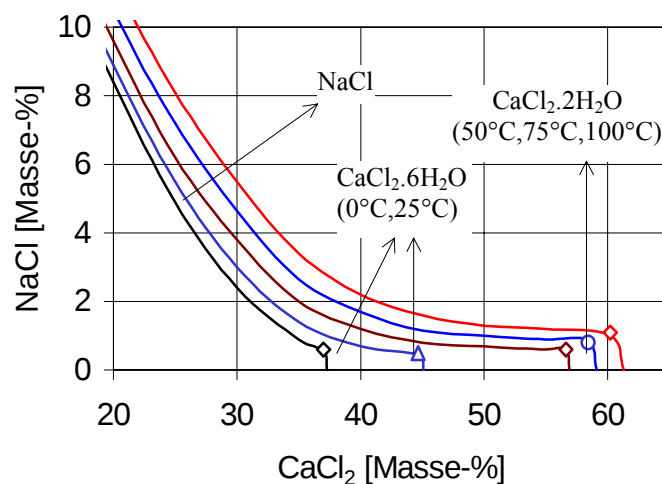
Tabelle 2.16: Ausgewählte Daten zum System NaCl-CaCl₂-H₂O

Temperatur [°C]	NaCl [Masse-%]	CaCl ₂ [Masse-%]	Bodenkörper	Literatur
0	0,6	36,9	NaCl + CaCl ₂ ·6H ₂ O	[137]
0	1,10	37,60	NaCl + CaCl ₂ ·6H ₂ O	[140]
0	0,31	37,50	NaCl + CaCl ₂ ·6H ₂ O	[141]
0	0,49	37,10	NaCl + CaCl ₂ ·6H ₂ O	[142]
0	0,68	36,62	NaCl + CaCl ₂ ·6H ₂ O	[143]
25	0,5	44,65	NaCl + CaCl ₂ ·6H ₂ O	[137]
25	1,00	43,50	NaCl + CaCl ₂ ·6H ₂ O	[140]
25	1,02	43,52	NaCl + CaCl ₂ ·6H ₂ O	[144]

Fortsetzung Tabelle 2.16

Temperatur [°C]	NaCl [Masse-%]	CaCl ₂ [Masse-%]	Bodenkörper	Literatur
25	0,43	44,52	NaCl + CaCl ₂ ·6H ₂ O	[143]
25	1,03	43,52	NaCl + CaCl ₂ ·6H ₂ O	[145]
25	0,36	44,88	NaCl + CaCl ₂ ·6H ₂ O	[146]
25	0,13	59,48	NaCl + CaCl ₂ ·6H ₂ O	[147]
50	0,6	56,6	NaCl + CaCl ₂ ·2H ₂ O	[137]
50	0,9	56,3	NaCl + CaCl ₂ ·2H ₂ O	[148]
50	0,44	56,65	NaCl + CaCl ₂ ·2H ₂ O	[143]
50	0,62	56,43	NaCl + CaCl ₂ ·2H ₂ O	[149]
75	0,8	58,4	NaCl + CaCl ₂ ·2H ₂ O	[137]
100	1,1	60,2	NaCl + CaCl ₂ ·2H ₂ O	[137]
100	1,08	60,28	NaCl + CaCl ₂ ·2H ₂ O	[143]

Mit dem Bild 2.21 ist eine Darstellung von Isothermen des Systems im interessierenden Temperaturbereich gegeben.



— 0°C; — 25°C; — 50°C; — 75°C; — 100°C

Bild 2.21: Isothermen des Systems NaCl-CaCl₂-H₂O [137]

In dem System $\text{NaCl-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ treten nur die aus den beiden binären Randsystemen bereits bekannten Bodenkörper auf. NaCl wird durch CaCl_2 nahezu vollständig ausgesalzen. Die schwache positive Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit des NaCl bleibt auch bei hohen CaCl_2 -Konzentrationen erhalten.

$\text{NaCl-SrCl}_2\text{-H}_2\text{O}$

Deutlich weniger Datenmaterial liegt zum System $\text{NaCl-SrCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ in der Literatur vor [157-159]. Die Tabelle 2.17 enthält die in der Literatur gefundenen Daten zu den isothermen Zweisalzpunkten des Systems.

Tabelle 2.17: Ausgewählte Daten zum System $\text{NaCl-SrCl}_2\text{-H}_2\text{O}$

Temperatur [°C]	NaCl [Masse-%]	SrCl₂ [Masse-%]	Bodenkörper	Literatur
18	8,6	27,1	$\text{NaCl} + \text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	[157]
25	8,18	29,03	$\text{NaCl} + \text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	[158]
35	10,10	32,84	$\text{NaCl} + \text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	[159]
40	5,1	35,2	$\text{NaCl} + \text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	[157]
50	3,9	39,3	$\text{NaCl} + \text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	[157]
55	3,4	41,5	$\text{NaCl} + \text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	[157]
58,7	3,1	43,6	$\text{NaCl} + \text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	[157]
59,6	2,9	44,2	$\text{NaCl} + \text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	[157]
60	2,9	44,3	$\text{NaCl} + \text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	[157]
70	3,1	44,9	$\text{NaCl} + \text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	[157]
80	3,3	45,9	$\text{NaCl} + \text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	[157]
90	3,4	46,6	$\text{NaCl} + \text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	[157]
100	3,6	48,2	$\text{NaCl} + \text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	[157]
110	3,7	49,8	$\text{NaCl} + \text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	[157]
114	3,8	50,1	$\text{NaCl} + \text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	[157]

Das Bild 2.22 enthält eine Darstellung der Isothermen des Systems $\text{NaCl-SrCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ bei 18°C, 60°C und 100°C.

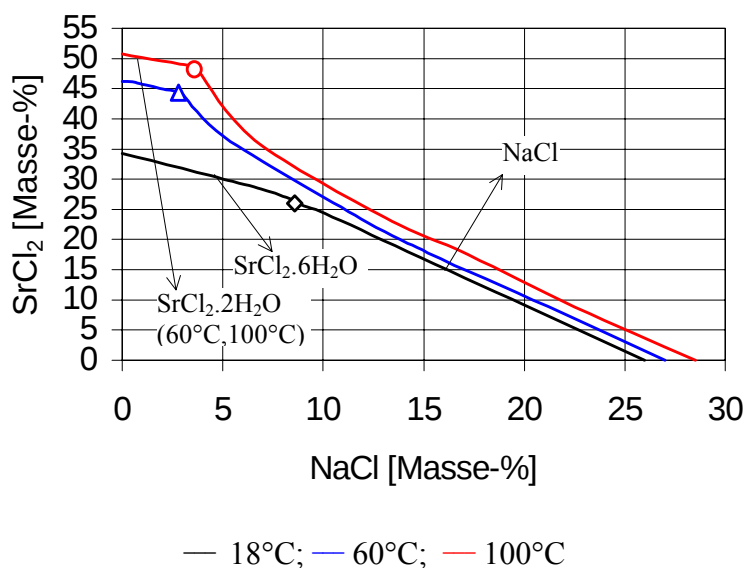


Bild 2.22. Isothermen des Systems NaCl-SrCl₂-H₂O [157]

In dem System NaCl-SrCl₂-H₂O treten auch nur die aus den beiden binären Randsystemen bereits bekannten Bodenkörper auf. Die aussalzende Wirkung des SrCl₂ auf NaCl ist nicht so stark ausgeprägt wie beim MgCl₂ und beim CaCl₂. Die schwach positive Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit bleibt auch hier bis zur hohen SrCl₂-Konzentration erhalten.

NaCl-BaCl₂-H₂O

Auch zum System NaCl-BaCl₂-H₂O liegt in der Literatur hinreichendes Material vor [121, 160-164].

Die Tabelle 2.18 enthält eine Zusammenstellung von isothermen Zweisalzpunkten im hier interessierenden Temperaturbereich.

Tabelle 2.18: Zweisalzpunkte des Systems NaCl-BaCl₂-H₂O im Temperaturbereich von 10°C bis 100°C

Temperatur [°C]	NaCl [Masse-%]	BaCl ₂ [Masse-%]	Bodenkörper	Literatur
10	24,8	2,5	NaCl + BaCl ₂ ·2H ₂ O	[160]
20	24,5	3,0	NaCl + BaCl ₂ ·2H ₂ O	[160]
20	24,59	3,07	NaCl + BaCl ₂ ·2H ₂ O	[161]
30	24,3	3,6	NaCl + BaCl ₂ ·2H ₂ O	[160]
30	23,77	3,80	NaCl + BaCl ₂ ·2H ₂ O	[162]
40	24,0	4,5	NaCl + BaCl ₂ ·2H ₂ O	[160]
50	23,7	5,5	NaCl + BaCl ₂ ·2H ₂ O	[160]
60	23,4	6,7	NaCl + BaCl ₂ ·2H ₂ O	[160]
70	23,1	8,1	NaCl + BaCl ₂ ·2H ₂ O	[160]
80	22,8	9,4	NaCl + BaCl ₂ ·2H ₂ O	[160]
90	22,5	10,6	NaCl + BaCl ₂ ·2H ₂ O	[160]
100	22,2	11,8	NaCl + BaCl ₂ ·2H ₂ O	[160]

Mit dem Bild 2.23 ist eine Darstellung der Isothermen bei 20°C und 30°C des Systems NaCl-BaCl₂-H₂O gegeben.

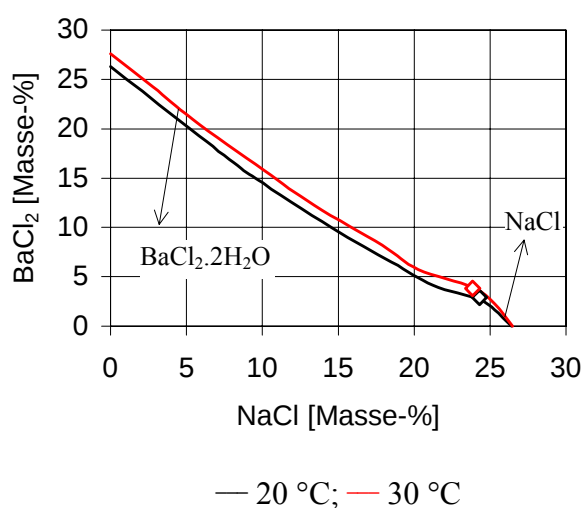
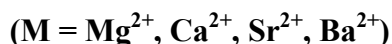


Bild 2.23: 20°C- und 30°C-Isothermen des Systems NaCl-BaCl₂-H₂O [161,162]

Auch in diesem System treten nur die aus den beiden Randsystemen bereits bekannten Bodenkörper auf. In diesem Fall salzt nicht das Erdalkalimetallchlorid das NaCl aus, sondern umgekehrt, das NaCl salzt das BaCl₂ aus.

2.4.4 Literaturübersichten zu den Lösungsgleichgewichten in den reziproken



An Literaturdaten zu den Lösungsgleichgewichten der Systeme $\text{MCl}_2 + 2\text{NaClO}_3 = \text{M}(\text{ClO}_3)_2 + 2\text{NaCl}/\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$) ist nur eine Arbeit von Di Capua und Bertoni [121] zum System $\text{NaCl}-\text{BaCl}_2-\text{NaClO}_3-\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2-\text{H}_2\text{O}$ bei 20°C bekannt. Danach ist in diesem System Bariumchloratmonohydrat und Natriumchlorid das stabile Salzpaar. Weitere Daten liegen in der Literatur zu den Lösungsgleichgewichten in den reziproken Salzpaaren nicht vor. Damit ist eine völlige Neubestimmung der Lösungsgleichgewichte in den reziproken Salzpaaren $\text{MCl}_2 + 2\text{NaClO}_3 = \text{M}(\text{ClO}_3)_2 + 2\text{NaCl}/\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$) erforderlich.

2.4.5 Kenntnis der Bodenkörper in den reziproken Salzpaaren



Bei der Untersuchung der Lösungsgleichgewichte in den reziproken Salzpaaren ist eine Zuordnung der Gleichgewichtsbodenkörper unabdingbar. Mit jeder Bestimmung der Zusammensetzung einer Gleichgewichtslösung müssen darum auch die zugehörigen Bodenkörper identifiziert werden. Diese Identifizierung muss auch in Bodenkörpergemischen mit unterschiedlichen Anteilen an den einzelnen Bodenkörpern zu aussagekräftigen Ergebnissen führen. Eingeführt sind mit einer solchen Zielstellung praktisch nur zwei Methoden: Phasenkontrastmikroskopie und Röntgendiffraktometrie. In beiden Fällen müssen die entsprechenden Eigenschaften der auftretenden Bodenkörper bekannt sein, um sie in Gemischen identifizieren zu können. Im Fall der Phasenkontrastmikroskopie sind dies die optischen Eigenschaften und im Fall Röntgendiffraktometrie die röntgenographischen Eigenschaften.

Für die experimentellen Untersuchungen im Rahmen der vorliegenden Arbeit ist die Röntgendiffraktometrie die Methode der Wahl für die Bodenkörperidentifizierung.

Aus der Literaturübersicht zu den Lösungsgleichgewichten ist zu entnehmen, dass in den vier reziproken Salzpaaren im zu untersuchenden Temperaturbereich mit dem Auftreten folgender Bodenkörper gerechnet werden muss:

- $\text{NaCl}, \text{NaClO}_3$
- $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}, \text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}, \text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}, \text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

- $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$
- $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}(\text{ClO}_3)_2$
- $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

In der Datenbank JCPDS-ICDD Database © 1994 liegt für die große Mehrzahl dieser Bodenkörper entsprechendes Material (d-Werte) für ihre problemlose Identifizierung vor. Nur beim $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ fehlen entsprechende Daten. Bei diesen Bodenkörpern muss zunächst ihre Reindarstellung versucht werden, um entsprechendes Material für ihre Identifizierung in Gemischen zu erhalten.

3. Ableitung einer präzisierten Aufgabenstellung

Für die vier reziproken Salzpaare liegen in der Literatur praktisch keine Daten vor. Lückenhaft ist in der Literatur das Datenmaterial zu den ternären Randsystemen, insbesondere zu den Randsystemen mit Erdalkalimetallchloraten. Die binären Randsysteme sind aus der Literatur in der Regel bekannt. Offensichtliche Unklarheiten gibt es nur im System $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$. Zur Charakterisierung der Erdalkalimetallchlorate bzw. Erdalkalimetallchlorat-Hydrate sind die Informationen ebenfalls lückenhaft.

In der Einleitung und Problemstellung wurde bereits ausgeführt, dass auf der Basis der durchzuführenden Gleichgewichtsuntersuchungen die Konzipierung und Bilanzierung von Prozessen zur Herstellung der Erdalkalimetallchlorate durch reziproke Umsetzung von Natriumchlorat mit den entsprechenden Erdalkalimetallchloriden möglich sein soll. Dabei soll ein Temperaturbereich von 50 K für eine polytherme reziproke Umsetzung ausreichend sein. Unter Berücksichtigung der Gemeinsamkeit aller Randbedingungen ergibt sich für die vorliegende Arbeit die nachfolgende präzisierte Aufgabenstellung:

- Bestimmung der Lösungsgleichgewichte in den reziproken Salzpaaren $\text{MCl}_2 + 2\text{NaClO}_3 = \text{M}(\text{ClO}_3)_2 + 2\text{NaCl}/\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$) bei 25°C, 50°C und 75°C. Da im Resultat der zu konzipierenden polythermen reziproken Umsetzungen jeweils Natriumchlorid und das entsprechende Erdalkalimetallchlorat vorliegen sollen, sind die Eingrenzung der NaCl- und Erdalkalimetallchlorat(hydrat)-Sättigungspflächen und die Festlegung der gemeinsamen NaCl-Erdalkalimetallchlorat(hydrat)-Existenzlinien die Schwerpunkte der Arbeit. Von untergeordnetem Interesse ist z. B. die Aufteilung der Erdalkalimetallchlorid-Sättigungsflächen in die Sättigungsflächen verschiedener Erdalkalimetallchloridhydrate.
- Bestimmung der Dichten und Viskositäten der untersuchten Gleichgewichtslösungen.
- Weiterführende Charakterisierung der Erdalkalimetallchlorate bzw. Erdalkalimetallchlorathydrate.
- Ableitung von Prozessen zur Herstellung der Erdalkalimetallchlorate bzw. Erdalkalimetallchlorathydrate durch polytherme reziproke Umsetzung von Natriumchlorat und den entsprechenden Erdalkalimetallchloriden.

4. Experimenteller Teil

4.1 Vorgehensweise

Unter 2.2 wurde gezeigt, dass für die Bilanzierung der Herstellungsprozesse für anorganische Salze durch reziproke Umsetzung die Lösungsgleichgewichte in den entsprechenden reziproken Salzpaaren bekannt sein müssen.

Im Ergebnis der Literaturlauswertung zu den Lösungsgleichgewichten in den Systemen $MCl_2 + 2NaClO_3 = M(ClO_3)_2 + 2NaCl/H_2O$ ($M = Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$) unter 2.4 werden im Kapitel 3 „Ableitung einer präzisen Aufgabenstellung“ die notwendigen Arbeiten zur Schaffung einer Datenbasis zur Bilanzierung der Herstellungsprozesse der Erdalkalimetallchlorate durch reziproke Umsetzung der Erdalkalimetallchloride mit Natriumchlorat aufgezeigt.

Die Untersuchungen zu den reziproken Salzpaaren und ihren Randsystemen werden streng diesem Ziel untergeordnet. Es geht in diesem Sinne nicht um eine grundsätzliche Aufklärung der Gleichgewichtsverhältnisse in den Systemen. So sind bei den Untersuchungen Viersalzpunkte (in diesem Fall Punkte der gemeinsamen Existenz von zwei Hydratstufen eines Salzes neben zwei anderen Salzen) nicht von Interesse. Es werden konsequent übersichtsmäßig nur die Isothermen bei 25°C, 50°C und 75°C untersucht. Das trifft auch auf die Randsysteme zu. Aus technischer Sicht sind weiterhin die Dichten und Viskositäten der Lösungen von Interesse. Darum erfolgt begleitend die Bestimmung dieser Daten.

An ausgewählten Bodenkörpern werden weiterführende Untersuchungen durchgeführt.

4.2 Versuchsdurchführung

Zur Ermittlung der heterogenen Gleichgewichte der Salzsysteme kam die isotherme statische Methode (auch isotherme Rührmethode genannt) zur Anwendung. Die Proben wurden 24 Stunden im Kolben bei gegebener Temperatur in einem Rührbecken mit variabler Heizleistung gerührt. Entsprechende Voruntersuchungen führten zu dem Ergebnis, dass eine Gleichgewichtseinstellung bereits nach weniger als drei Stunden erreicht wird. Die genannten 24 Stunden wurden aus praktischen Gründen gewählt. Als Badflüssigkeit diente Wasser. Die Regelung der Heizung führte zu einer Temperaturtoleranz von $\pm 0,5$ K. Nach dem Rühren blieb jede Probe noch 24 Stunden zur Sedimentation im Rührbecken. Anschließend wurde mit

einer Fortunapipette (etwa 10-15 K oberhalb der Untersuchungstemperatur) durch eine vorgeheizte Fritte Proben gezogen. Den erhaltenen Bodenkörper saugt man auf einer ebenfalls 10 K heißeren Nutsche ab und überschichtet ihn sofort in einem Proberöhrchen mit Aceton. Die Identifizierung der Bodenkörper wurde an einem Pulverdiffraktometer mit Vertikalgoniometer (PW 1050/70) der Firma Philips durchgeführt.

Die Geräte zur Probeaufnahme und -verarbeitung mussten vorgeheizt werden, damit eine Abkühlung der Proben unter die vorgegebene Temperatur ausgeschlossen war. Durch Abkühlung der Proben kann es bei positiver Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit sonst zu falschen Gleichgewichtsdaten kommen.

4.3 Chemikalien

Für die Untersuchungen kamen folgende kommerziell erhältliche Chemikalien zum Einsatz.

NaCl (J. T. Baker) Reinheit 99,8 %

NaClO₃ (Riedel-de Haen[®]) Reinheit 99 %

MgCl₂·6H₂O (Fluka) Reinheit 98 %

CaCl₂·6H₂O (Fluka) Reinheit 99 %

SrCl₂·6H₂O (Merck) Reinheit 99-103 %

BaCl₂·H₂O (Fluka) Reinheit 99 %

Ba(ClO₃)₂·H₂O (Fluka) Reinheit 99 %

Mg(ClO₃)₂·6H₂O wurde nach folgender Vorschrift synthetisiert: Eine Lösung von 213 g NaClO₃ in 135 ml H₂O bei 75°C wird in eine Lösung von 203 g MgCl₂·6H₂O in 150 ml H₂O bei 75°C gegeben. Nach einem dreistündigen Rührprozess bei 75°C wird das feste NaCl heiß abfiltriert. Die Lösung wird bei 50°C unter Vakuum eingengt. Die eingengte Lösung wird abgekühlt. Das kristallisierende Mg(ClO₃)₂·6H₂O wird abfiltriert und mit Äther gewaschen. Danach wird es unter Vakuum und CaCl₂ getrocknet. Um ein reines Magnesiumchlorat zu bekommen wird es aus getrocknetem Magnesiumchlorat mit Aceton bei 30°C extrahiert, filtriert und die Lösung auf -15°C abgekühlt. Das kristallisierende Magnesiumchlorat wird filtriert, mit Äther gewaschen und wieder unter Vakuum und CaCl₂ getrocknet.

Ca(ClO₃)₂·2H₂O wurde nach folgender Vorschrift synthetisiert: Eine Lösung von 213 g NaClO₃ in 135 ml H₂O bei 75°C wird mit einer Lösung von 219 g CaCl₂·6H₂O in 80 ml H₂O bei 75°C gemischt und drei Stunden gerührt. Das feste NaCl wird heiß abfiltriert und die

Lösung bei 50°C unter Vakuum eingengt. Die eingengte Lösung wird abgekühlt. Das kristallisierende Calciumchlorat wird filtriert, mit Äther gewaschen, danach unter Vakuum und CaCl_2 getrocknet. Die Reinigung von Calciumchlorat erfolgt durch Extrahieren mit Aceton bei 30°C. Die Lösung wird filtriert und auf -15°C abgekühlt. Das auskristallisierte Calciumchlorat wird abfiltriert, mit Äther gewaschen und ebenfalls unter Vakuum und CaCl_2 getrocknet.

$\text{Sr}(\text{ClO}_3)_2$ wurde nach folgender Vorschrift synthetisiert: Eine Lösung von 213 g NaClO_3 in 135 ml H_2O bei 75°C wird mit einer Lösung von 266 g $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 175 ml H_2O bei 75°C gemischt und drei Stunden gerührt. Das feste NaCl wird heiß abfiltriert und die Lösung bei 50°C unter Vakuum eingengt. Die eingengte Lösung wird abgekühlt. Das kristallisierende Strontiumchlorat wird abfiltriert, mit Aceton sowie Äther gewaschen, danach bei Raumtemperatur getrocknet. Die Reinigung von Strontiumchlorat erfolgt durch Extrahieren mit Aceton bei 30°C . Die Lösung wird filtriert und bei -15°C abgekühlt. Das kristallisierende Strontiumchlorat wird filtriert, mit Aceton sowie Äther gewaschen, ebenfalls bei Raumtemperatur getrocknet.

4.4 Analytische Bestimmungsmethoden

Nach entsprechender Verdünnung der Proben wurden die Ionen Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} und Ba^{2+} durch komplexometrische Titration bestimmt. Die Chloridbestimmung erfolgt durch argentometrische Titration mit AgNO_3 . Das Chlorat wurde über eine Redox-Titration mit Fe^{2+} und $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ sowie Natriumdiphenylaminsulfonat als Indikator bestimmt. Na^+ wurde aus der Differenz der bestimmten Kationen- und Anionenäquivalenten berechnet. Es wurden von jeder Probe Doppelbestimmungen durchgeführt.

Bei der quantitativen Untersuchung der Gleichgewichtslösungen sind alle im System enthaltenen Ionen außer Na^+ direkt bestimmt worden. Auf Grund der recht unterschiedlichen Gehalte der einzelnen Salze in den untersuchten Bereichen der Systeme ist die genaue Angabe der Analysenfehler schwierig. Der Fehler einer analytischen Bestimmung ist, abgesehen von systematischen Fehlern, von der Analysenmethode und der absoluten Konzentration des entsprechenden Ions abhängig. Zur Beurteilung der angewandten Analysenverfahren wurde eine Fehlerbetrachtung durchgeführt. Diese basiert auf der Mehrfachbestimmung der Konzentration jeder analytisch bestimmten Ionenart in den Lösungsproben. Dadurch ist eine

Beurteilung des relativen Fehlers bei der Bestimmung der jeweiligen Lösungszusammensetzung möglich.

Wenn insgesamt m Proben vorliegen und bei jeder Probe n_j Parallelbestimmungen durchgeführt werden, erhält man die Standardabweichung nach folgender Gleichung (4.1)

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^{n_j} (x_{ji} - \bar{x}_j)^2}{n - m}} \quad (4.1)$$

mit $f = n - m$ Freiheitsgraden

n = Gesamtzahl aller Analysen

m = Zahl der Proben

j = Probennummer

i = Meßwert-Nummer

x = Meßwert

$\bar{x}$ = Mittelwert der Probe j

s = Standardabweichung

Der relative Fehler hat folgenden mathematischen Zusammenhang mit der Standardabweichung (4.2) [165].

$$V = \frac{s}{\bar{x}} \times 100\% \quad (4.2)$$

V = relativer Fehler in %

Die Ergebnisse der Berechnung der relativen Fehler für die analytisch bestimmten Ionenkonzentrationen an den isotherm invarianten Dreisalzpunkten Erdalkalimetallchlorat(hydrat) - Natriumchlorat - Natriumchlorid bei 25 °C sind in den Tabellen 3.1 bis 3.4 zusammengestellt.

Tabelle 4.1: Relative Fehler der Analysenergebnisse für Mg^{2+} , Cl^- und ClO_3^- am isotherm invarianten Dreisalzpunkt $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - NaClO_3 - NaCl bei 25°C

Element	V (%)	Analysenmethoden	Indikator
Mg^{2+}	1,20	Komplexometrische Titration	Erio T
Cl^-	1,07	Argentometrische Titration	Chromation
ClO_3^-	1,35	Redox-Titration	Natriumdiphenylaminsulfonat

Tabelle 4.2: Relative Fehler der Analysenergebnisse für Ca^{2+} , Cl^- und ClO_3^- am isotherm invarianten Dreisalzpunkt $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - NaClO_3 - NaCl bei 25°C

Element	V (%)	Analysenmethoden	Indikator
Ca^{2+}	1,24	Komplexometrische Titration	Calconcarbonsäure
Cl^-	1,02	Argentometrische Titration	Chromation
ClO_3^-	1,37	Redox-Titration	Natriumdiphenylaminsulfonat

Tabelle 4.3: Relative Fehler der Analysenergebnisse für Sr^{2+} , Cl^- und ClO_3^- am isotherm invarianten Dreisalzpunkt $\text{Sr}(\text{ClO}_3)_2$ - NaClO_3 - NaCl bei 25°C

Element	V (%)	Analysenmethoden	Indikator
Sr^{2+}	1,29	Komplexometrische Titration	Methylthymolblau
Cl^-	1,10	Argentometrische Titration	Chromation
ClO_3^-	1,34	Redox-Titration	Natriumdiphenylaminsulfonat

Tabelle 4.4: Relative Fehler der Analysenergebnisse für Ba^{2+} , Cl^- und ClO_3^- am isotherm invarianten Dreisalzpunkt $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - NaClO_3 - NaCl bei 25°C

Element	V (%)	Analysenmethoden	Indikator
Ba^{2+}	1,22	Komplexometrische Titration	Methylthymolblau
Cl^-	1,09	Argentometrische Titration	Chromation
ClO_3^-	1,32	Redox-Titration	Natriumdiphenylaminsulfonat

Für die Bewertung der aus der Differenz der Kationen- und Anionenäquivalente berechneten Natriumkonzentrationen ist die Angabe der Unsicherheiten sinnvoll [166].

Der Wert von 2Na^+ ($y_{2\text{Na}^+}$) ist eine Funktion der Meßgrößen $x_{M^{2+}}$, $x_{2\text{Cl}^-}$ und $x_{2\text{ClO}_3^-}$:

$$y_{2\text{Na}^+} = f(x_{M^{2+}}, x_{2\text{Cl}^-}, x_{2\text{ClO}_3^-}) \quad (4.3)$$

($M^{2+} = \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$)

Die Unsicherheit des Gesamtergebnisses in Form der Abweichung vom Mittelwert läßt sich in Abhängigkeit von den Unsicherheiten der Einflußgrößen wie folgt beschreiben:

$$dy_{2\text{Na}^+} = f(dx_{M^{2+}}, dx_{2\text{Cl}^-}, dx_{2\text{ClO}_3^-}) \quad (4.4)$$

Häufig gibt man die Unsicherheiten als Standardabweichung s von y an.

$$s^2 y_{2\text{Na}^+} = s^2 x_{M^{2+}} + s^2 x_{2\text{Cl}^-} + s^2 x_{2\text{ClO}_3^-} \quad (4.5)$$

Die Ergebnisse der Berechnung der Unsicherheit für Na^+ -Bestimmung als Standardabweichung $s_{2\text{Na}^+}$ sind für die Dreisalzpunkte Erdalkalimetallchlorat(hydrat) – Natriumchlorat – Natriumchlorid bei 25°C in der Tabelle 3.5 enthalten.

Tabelle 4.5: Berechnung der Unsicherheit von Na^+ als Standardabweichung ($s_{2\text{Na}^+}$) an den Dreisalzpunkten Erdalkalimetallchlorat(hydrat)-Natriumchlorat-Natriumchlorid bei 25°C

Dreisalzpunkte bei 25 °C	Berechnung der Unsicherheit von 2Na^+ [mol 2Na^+ /1000 mol H_2O]
$\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{NaClO}_3 - \text{NaCl}$	$2,24 \pm 1,72$
$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{NaClO}_3 - \text{NaCl}$	$6,39 \pm 3,36$
$\text{Sr}(\text{ClO}_3)_2 - \text{NaClO}_3 - \text{NaCl}$	$19,30 \pm 1,16$
$\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{NaClO}_3 - \text{NaCl}$	$76,71 \pm 1,25$

Bei kleinen Na^+ -Gehalten sind die Unsicherheiten zwar beträchtlich, für die Ableitung von Verfahrensvarianten zur Chloratherstellung jedoch unerheblich.

4.5 Dichte-Bestimmung

Für die Umrechnung von volumenbezogenen auf massebezogene Einheiten ist die Dichte unerlässlich. Die Dichte wurde mit einem digitalen Dichtemeßgeräte (Präzisions-Dichtemeßeinrichtung DMA-10) der Firma Paar KG bestimmt. Mit Hilfe einer Injektionsspritze wird die Probe (etwa 0,5 ml) durch die Teflonhülle in die Meßzelle eingebracht.

Die Ermittlung der Dichte einer unbekannten Probe entsteht durch Vergleich mit der bekannten Dichte einer Bezugssubstanz (H_2O) nach der Gleichung (4.6).

$$d_p = \frac{(T_p)^2 - (T_{H_2O})^2}{A} + d_{H_2O} \quad (4.6)$$

d_p = Dichte der Probe

d_{H_2O} = bekannte Dichte (H_2O)

T_p = Meßwert der Probe

T_{H_2O} = Meßwert des H_2O

A = Apparatekonstante

Die Apparatekonstante wird bei gewünschter Temperatur durch die Messung von Luft (T_{Luft}) und H_2O (T_{H_2O}) bestimmt. Sie hat folgende mathematische Beziehung (4.7)

$$A = \frac{(T_{H_2O})^2 - (T_{Luft})^2}{d_{H_2O} - d_{Luft}} \quad (4.7)$$

d_{Luft} = Dichte der Luft

T_{Luft} = Meßwert der Luft

Die Standardabweichung der Dichtebestimmung betrug laut Gerät rund $\pm 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ g.cm}^{-3}$ [167].

4.6 Viskositäts-Bestimmung

Für die Bestimmung der Viskosität von Salzlösungen hat sich das Ubbelohde Viskosimeter mit hängendem Niveau bewährt [168]. Die auf Versuchstemperatur temperierten Viskosimeter wurden mit Lösungen gefüllt, nach dem Temperatúrausgleich (etwa 10 Minuten) erfolgte die Messung der Durchlaufzeit. Aus dem Mittelwert von fünf Messungen konnte nach folgender Beziehung (4.8) die kinematische Viskosität berechnet werden (in c.St.).

$$v = (t - t_k)k \quad (4.8)$$

v = kinematische Viskosität (in Centistokes)

t = Durchlaufzeit (Sekunden)

t_k = Korrekturzeit

k = Viskosimeterkonstante

Im Ergebnis der Untersuchung von fünf Probelösungen zur Reproduzierbarkeit des Meßverfahrens ist der relative Fehler der Viskositätsbestimmung 0,98 %.

4.7 Röntgenpulverdiffraktometrie

Zur Identifizierung der kristallinen Phasen wurden röntgendiffraktometrische Untersuchungen durchgeführt. Dabei kam das Pulverdiffraktometer mit Vertikalgoniometer (PW 1050/70) der Firma Philips zum Einsatz. Die Identifizierung der Kristalle erfolgte durch Vergleich gemessener mit tabellarischen d-Werten.

4.8 Spektroskopische Untersuchungen

Zur Aufnahme der IR-Spektren der Proben wurde ein Spektrometer (Specord M82) der Firma Carl-Zeiss Jena eingesetzt. Die Messungen erfolgten in den Bereichen von 4000 bis 400 cm^{-1} (Übersichtsspektren) bzw. von 2000 bis 400 cm^{-1} . Die Präparation der Proben erfolgte durch Vermischen von 2 mg der Probe mit 900 mg wasserfreiem KBr. Das Feststoffgemisch wurde zunächst in einem Ardenne-Vibrator homogenisiert und anschließend zu Tabletten gepreßt.

Zur Aufnahme der Raman-Spektren der Proben wurde ein FT-IR/Raman der Firma Bruker eingesetzt. Die Messungen erfolgten in den Bereichen von 4000 bis 400 cm^{-1}

(Übersichtsspektren) bzw. von 1200 bis 400 cm^{-1} . Die Probe wurde in eine Kapillare eingefüllt und in die Meßzelle eingebracht.

4.9 TG/DSC-Untersuchungen

Die TG/DSC-Untersuchungen der Proben wurden mit dem Gerätesystem TG-DSC 111 der Firma Setaram (Frankreich) durchgeführt. Die Einwaage der Probe betrug etwa 2 bis 5 mg. Die Proben wurden in offenen Korundtiegeln ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) mit einer Heizrate von 10 K/min gleichmäßig unter einer strömenden Argonatmosphäre aufgeheizt.

5. Zusammenstellung und Diskussion der Ergebnisse

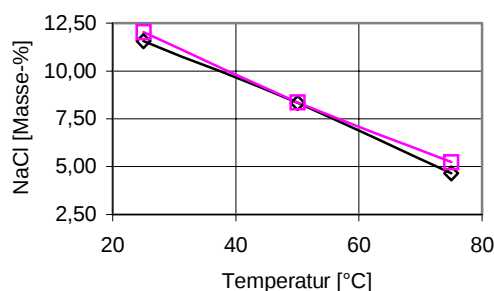
5.1 Zusammenstellung und Diskussion der experimentellen Ergebnisse zum System



5.1.1 Randsysteme

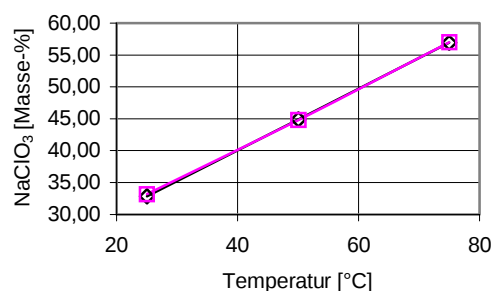
Die Gleichgewichtskonzentrationen sowie die Dichten und Viskositäten an den isotherm invarianten Zweisalzparagenesen der ternären Systeme NaCl-NaClO₃-H₂O, NaCl-MgCl₂-H₂O, MgCl₂-Mg(ClO₃)₂-H₂O und NaClO₃-Mg(ClO₃)₂-H₂O sind in den Bildern 5.1 bis 5.4 dargestellt. Die Bilder enthalten neben den eigenen Werten gegebenenfalls auch die Literaturwerte.

Das ternäre System NaCl-NaClO₃-H₂O



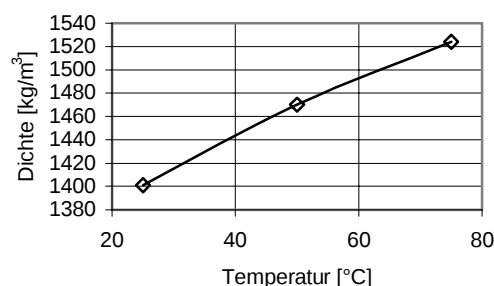
—◆— Eigener Wert —■— Literatur [74-76]

Verlauf der NaCl-Konzentrationen
am Zweisalzpunkt NaCl - NaClO₃



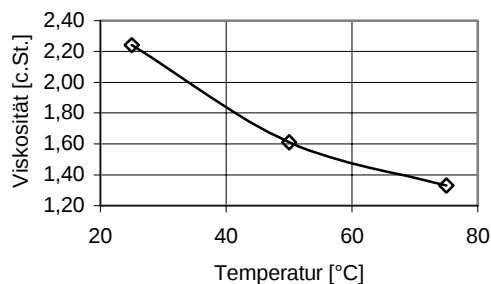
—◆— Eigener Wert —■— Literatur [74-76]

Verlauf der NaClO₃-Konzentrationen
am Zweisalzpunkt NaCl - NaClO₃



Dichteverlauf

am Zweisalzpunkt NaCl - NaClO₃



Viskositätsverlauf

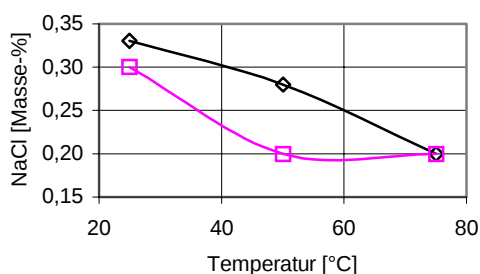
am Zweisalzpunkt NaCl - NaClO₃

Bild 5.1: NaCl- und NaClO₃-Konzentrationen sowie Dichten und Viskositäten an den Zweisalzparagenesen NaCl-NaClO₃ des Systems NaCl-NaClO₃-H₂O bei 25°C, 50°C und 75°C

Für das ternäre System $\text{NaCl-NaClO}_3\text{-H}_2\text{O}$ liegen in der Literatur zahlreiche Daten vor. Eigene Daten zu den Zweisalzparagenesen des Systems korrelieren mit den Literaturdaten gut. An den Zweisalzparagenesen treten erwartungsgemäß nur NaCl und NaClO_3 als feste Phasen auf, wobei die NaCl -Konzentrationen mit zunehmender Temperatur sinken und die NaClO_3 -Konzentrationen steigen.

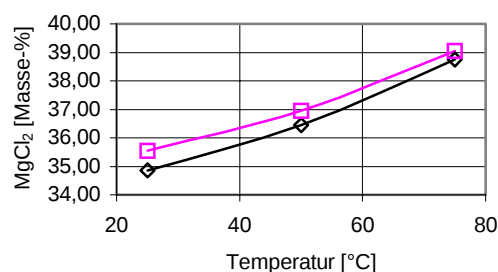
Die Dichte steigt mit zunehmender Temperatur. Das Ansteigen der Salzkonzentration in der Lösung ist die Ursache für das Ansteigen der Dichte. Die Viskosität sinkt mit zunehmender Temperatur. Hier dominiert der Temperatureinfluss gegenüber dem Einfluss der höheren Salzkonzentration.

Das ternäre System $\text{NaCl-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$



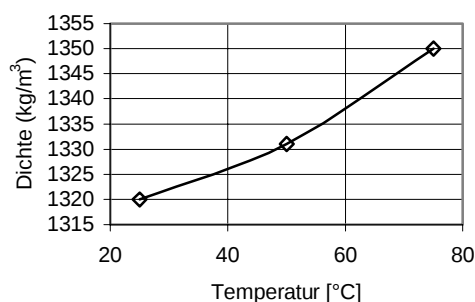
—◆— Eigener Wert —■— Literatur [137]

Verlauf der NaCl -Konzentrationen
am Zweisalzpunkt $\text{NaCl - MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$



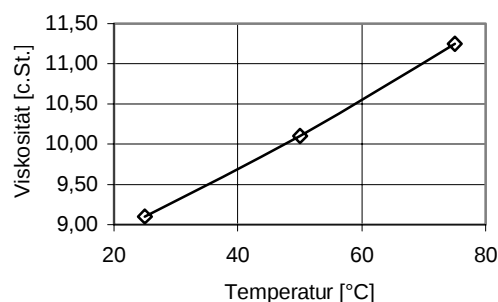
—◆— Eigener Wert —■— Literatur [137]

Verlauf der MgCl_2 -Konzentrationen
am Zweisalzpunkt $\text{NaCl - MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$



Dichteverlauf

am Zweisalzpunkt $\text{NaCl - MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$



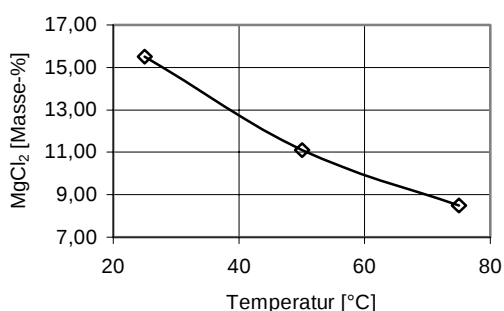
Viskositätsverlauf

am Zweisalzpunkt $\text{NaCl - MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

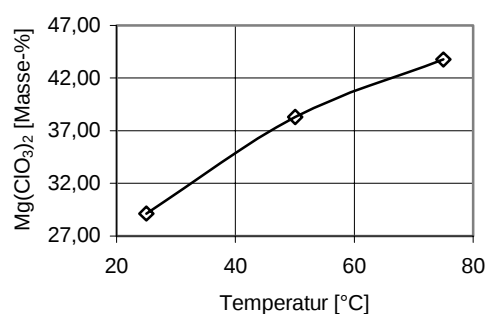
Bild 5.2: NaCl - und MgCl_2 -Konzentrationen sowie Dichten und Viskositäten an den Zweisalzparagenesen $\text{NaCl-MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ des Systems $\text{NaCl-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ bei 25°C, 50°C und 75°C

Für das ternäre System $\text{NaCl-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ liegt in der Literatur ebenfalls umfangreiches Datenmaterial vor. Im Vergleich mit den Literaturwerten liegen die eigenen Werte recht gut. Bezüglich der Unsicherheiten bei den NaCl -Werten bei absolut geringen NaCl -Konzentrationen wird auf das Kapitel 4 verwiesen. Als Bodenkörper treten in diesem Randsystem erwartungsgemäß nur NaCl und $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ auf. Die Dichten und die Viskositäten steigen mit zunehmender Temperatur.

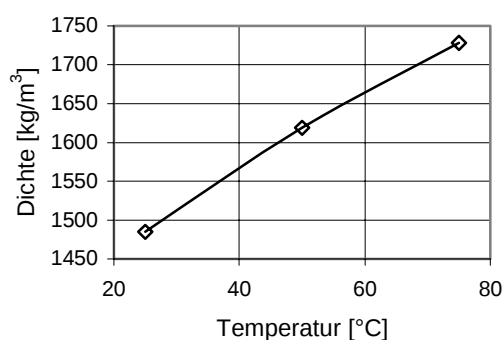
Das ternäre System $\text{MgCl}_2\text{-Mg}(\text{ClO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$



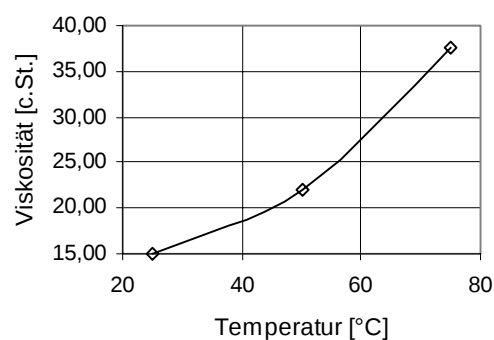
Verlauf der MgCl_2 -Konzentrationen am
Zweisalzpunkt $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O-Mg}(\text{ClO}_3)_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$



Verlauf der $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2$ -Konzentrationen am
Zweisalzpunkt $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O-Mg}(\text{ClO}_3)_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$



Dichteverlauf am Zweisalzpunkt
 $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O-Mg}(\text{ClO}_3)_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$



Viskositätsverlauf am Zweisalzpunkt
 $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O-Mg}(\text{ClO}_3)_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$

Bild 5.3: MgCl_2 - und $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2$ -Konzentrationen sowie Dichten und Viskositäten an den Zweisalzparagenesen $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O-Mg}(\text{ClO}_3)_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$ des Systems $\text{MgCl}_2\text{-Mg}(\text{ClO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ bei 25°C, 50°C und 75°C

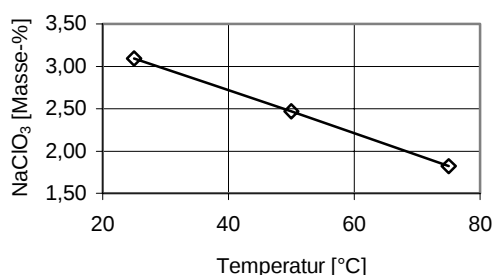
Die Bodenkörper an den Zweisalzparagenesen $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O-Mg}(\text{ClO}_3)_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$ enthält Tabelle 5.1.

Tabelle 5.1: Bodenkörper an den Zweisalzparagenesen $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ des Systems MgCl_2 - $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2$ - H_2O bei 25°C, 50°C und 75°C

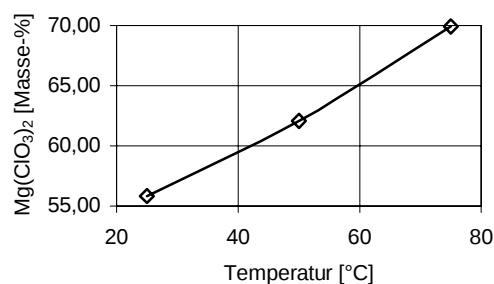
Temperatur [°C]	Bodenkörper
25	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
50	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
75	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Die dazwischenliegenden Dreisalzparagenesen $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wurden nicht bestimmt. Mit zunehmender Temperatur sinken die MgCl_2 -Konzentrationen und steigen die $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2$ -Konzentrationen. Die Dichten und Viskositäten steigen mit zunehmenden Temperaturen.

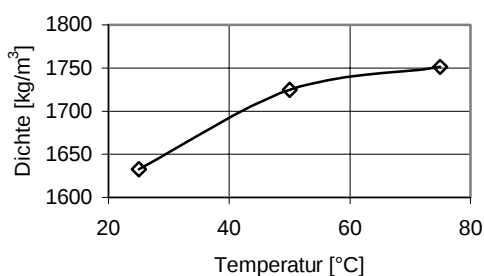
Das ternäre System NaClO_3 - $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2$ - H_2O



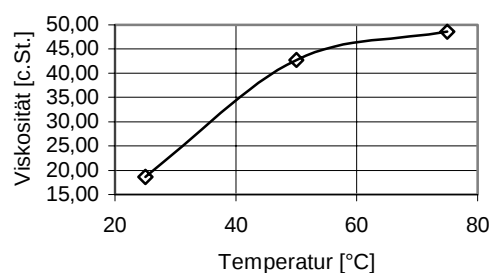
Verlauf der NaClO_3 -Konzentrationen am Zweisalzpunkt NaClO_3 - $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$



Verlauf der $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2$ -Konzentrationen am Zweisalzpunkt NaClO_3 - $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$



Dichteverlauf am Zweisalzpunkt NaClO_3 - $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$



Viskositätsverlauf am Zweisalzpunkt NaClO_3 - $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

Bild 5.4: NaClO_3 - und $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2$ -Konzentrationen sowie Dichten und Viskositäten an den Zweisalzparagenesen NaClO_3 - $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ des Systems NaClO_3 - $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2$ - H_2O bei 25°C, 50°C und 75°C

Die Bodenkörper an den Zweisalzparagenesen $\text{NaClO}_3\text{-Mg}(\text{ClO}_3)_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$ des Systems $\text{NaClO}_3\text{-Mg}(\text{ClO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ bei 25°C, 50°C und 75°C sind in der Tabelle 5.2 enthalten.

Tabelle 5.2: Bodenkörper an den Zweisalzparagenesen $\text{NaClO}_3\text{-Mg}(\text{ClO}_3)_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$ des Systems $\text{NaClO}_3\text{-Mg}(\text{ClO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ bei 25°C, 50°C und 75°C

Temperatur [°C]	Bodenkörper
25	$\text{NaClO}_3 + \text{Mg}(\text{ClO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$
50	$\text{NaClO}_3 + \text{Mg}(\text{ClO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$
75	$\text{NaClO}_3 + \text{Mg}(\text{ClO}_3)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Die gefundenen $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2$ -Bodenkörper befinden sich in Übereinstimmung mit den Befunden zum System $\text{NaCl-Mg}(\text{ClO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$. Alle anderen Tendenzen lassen sich leicht aus dem Bild 5.4 entnehmen.

5.1.2 Das reziproke Salzpaar $\text{MgCl}_2 + 2\text{NaClO}_3 = \text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 + 2\text{NaCl/H}_2\text{O}$

Die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Löslichkeitswerte, Dichten, Viskositäten und Bodenkörperparagenesen sind in den Tabellen 5.3 bis 5.5 zusammengestellt. Die Angabe der Konzentration erfolgt in Masse-%. Bei Werten in Klammern handelt es sich um Literaturdaten.

Tabelle 5.3: Löslichkeiten, Dichten, Viskositäten und Bodenkörperparagenesen im reziproken Salzpaar $\text{MgCl}_2 + 2\text{NaClO}_3 = \text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 + 2\text{NaCl/H}_2\text{O}$ bei 25 °C

Nr.	Dichte [kg/m³]	Viskosität [c.St.]	NaCl [Masse-%]	NaClO ₃ [Masse-%]	MgCl ₂ [Masse-%]	Mg(ClO ₃) ₂ [Masse-%]	Bodenkörper [Literatur]
1	1401	2,24	11,56 (12,04)	32,83 (33,15)			$\text{NaClO}_3 + \text{NaCl}$ [74 -76] Interpoliert
2	1409	5,70	8,87		2,30	21,04	$\text{NaClO}_3 + \text{NaCl}$
3	1633	18,59		3,09		55,83	$\text{NaClO}_3 + \text{Mg}(\text{ClO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$
4	1444	15,59	1,15		12,74	29,86	$\text{NaClO}_3 + \text{Mg}(\text{ClO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$
5	1420	15,00	0,93		13,49	28,39	$\text{NaClO}_3 + \text{Mg}(\text{ClO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$
6	1320	9,10	0,33 (0,30)		34,86 (35,55)		$\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$ [137]

Fortsetzung der Tabelle 5.3

Nr.	Dichte [kg/m ³]	Viskosität [c.St.]	NaCl [Masse-%]	NaClO ₃ [Masse-%]	MgCl ₂ [Masse-%]	Mg(ClO ₃) ₂ [Masse-%]	Bodenkörper [Literatur]
7	1337	9,34	0,24		29,30	4,79	MgCl ₂ ·6H ₂ O + NaCl
8	1387	10,45	0,29		24,68	13,89	MgCl ₂ ·6H ₂ O + NaCl
9	1442	12,55	0,27		18,95	22,27	MgCl ₂ ·6H ₂ O + NaCl
10	1459	13,75	0,23		17,74	24,77	MgCl ₂ ·6H ₂ O + NaCl
11	1476	14,72	0,23		16,43	25,67	MgCl ₂ ·6H ₂ O + NaCl
12	1485	15,10			15,51	29,12	MgCl ₂ ·6H ₂ O + Mg(ClO ₃) ₂ ·6H ₂ O
13	1421	13,43	0,82		16,11	26,58	NaClO ₃ + Mg(ClO ₃) ₂ ·6H ₂ O + NaCl
14	1447	14,70	0,22		16,42	27,00	MgCl ₂ ·6H ₂ O + Mg(ClO ₃) ₂ ·6H ₂ O + NaCl

Tabelle 5.4: Löslichkeiten, Dichten, Viskositäten und Bodenkörperparagenesen im reziproken Salzpaar $\text{MgCl}_2 + 2\text{NaClO}_3 = \text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 + 2\text{NaCl}/\text{H}_2\text{O}$ bei 50 °C

Nr.	Dichte [kg/m ³]	Viskosität [c.St.]	NaCl [Masse-%]	NaClO ₃ [Masse-%]	MgCl ₂ [Masse-%]	Mg(ClO ₃) ₂ [Masse-%]	Bodenkörper [Literatur]
1	1470	1,61	8,31 (8,36)	44,90 (44,83)			NaClO ₃ + NaCl [75]
2	1528	18,05	2,08		8,15	30,24	NaClO ₃ + NaCl
3	1725	42,71		2,47		62,09	Mg(ClO ₃) ₂ ·4H ₂ O + NaClO ₃
4	1610	25,47	1,03		10,44	45,19	Mg(ClO ₃) ₂ ·4H ₂ O + NaClO ₃
5	1619	22,12			11,11	38,28	Mg(ClO ₃) ₂ ·4H ₂ O + MgCl ₂ ·6H ₂ O
6	1331	10,10	0,28 (0,20)		36,45 (36,95)		MgCl ₂ ·6H ₂ O + NaCl [137]
7	1392	11,59	0,20		26,57	10,64	MgCl ₂ ·6H ₂ O + NaCl
8	1455	15,76	0,20		21,27	19,44	MgCl ₂ ·6H ₂ O + NaCl
9	1563	22,04	0,67		12,57	36,75	Mg(ClO ₃) ₂ ·4H ₂ O + NaClO ₃ + NaCl
10	1568	22,57	0,21		12,67	36,71	MgCl ₂ ·6H ₂ O + Mg(ClO ₃) ₂ ·4H ₂ O + NaCl

Tabelle 5.5: Löslichkeiten, Dichten, Viskositäten und Bodenkörperparagenesen im reziproken Salzpaar $\text{MgCl}_2 + 2\text{NaClO}_3 = \text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 + 2\text{NaCl}/\text{H}_2\text{O}$ bei 75 °C

Nr.	Dichte [kg/m ³]	Viskosität [c.St.]	NaCl [Masse-%]	NaClO ₃ [Masse-%]	MgCl ₂ [Masse-%]	Mg(ClO ₃) ₂ [Masse-%]	Bodenkörper [Literatur]
1	1524	1,33	4,64 (5,23)	56,89 (57,03)			NaClO ₃ + NaCl [74-76] Interpoliert
2	1694	27,63	1,80		6,41	42,45	NaClO ₃ + NaCl
3	1751	48,56		1,82		69,89	NaClO ₃ + Mg(ClO ₃) ₂ ·2H ₂ O
4	1728	37,56			8,51	43,74	MgCl ₂ ·6H ₂ O + Mg(ClO ₃) ₂ ·2H ₂ O
5	1350	11,25	0,2 (0,20)		38,75 (39,05)		MgCl ₂ ·6H ₂ O + NaCl [137]
6	1493	23,03	0,07		20,97	24,37	MgCl ₂ ·6H ₂ O + NaCl
7	1542	27,16	0,07		18,40	29,27	MgCl ₂ ·6H ₂ O + NaCl
8	1584	28,03	0,13		17,85	32,29	MgCl ₂ ·6H ₂ O + NaCl
9	1746	35,13	0,54		7,82	43,31	NaClO ₃ + Mg(ClO ₃) ₂ ·2H ₂ O + NaCl
10	1749	35,48	0,18		8,17	43,64	MgCl ₂ ·6H ₂ O + Mg(ClO ₃) ₂ ·2H ₂ O + NaCl

Die Bilder 5.5 und 5.6 enthalten eine Darstellung der Lösungsgleichgewichte im System $\text{MgCl}_2 + 2\text{NaClO}_3 = \text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 + 2\text{NaCl}/\text{H}_2\text{O}$ bei 25°C, 50°C und 75°C.

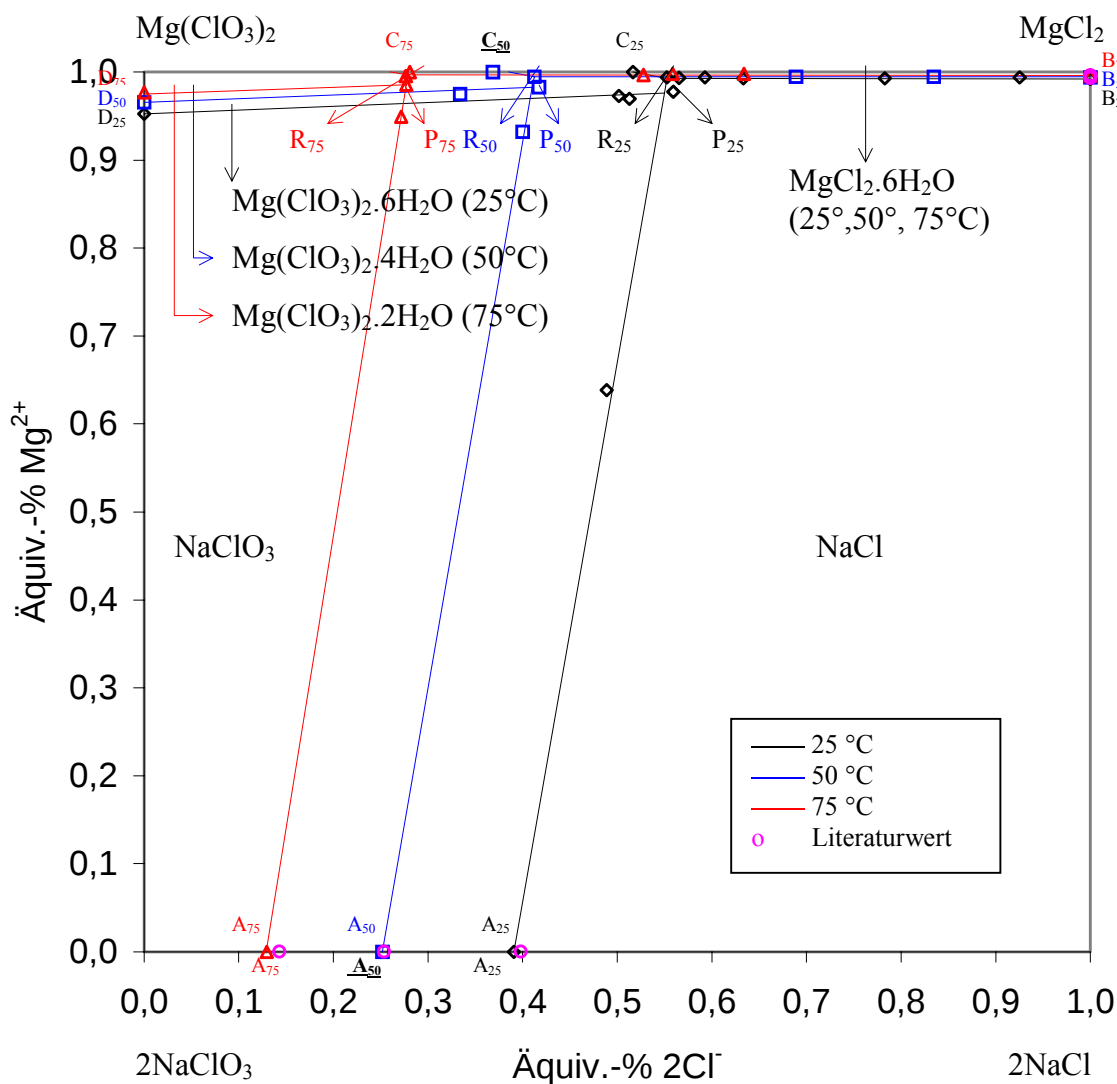


Bild 5.5: Gleichgewichte im System $\text{MgCl}_2 + 2\text{NaClO}_3 = \text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 + 2\text{NaCl}/\text{H}_2\text{O}$ bei 25°C, 50°C und 75°C

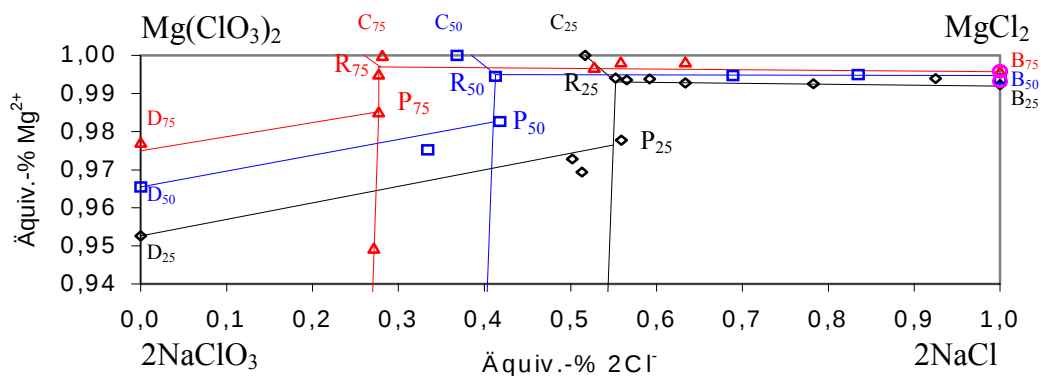


Bild 5.6: Vergrößerte Darstellung der Mg-reichen Seite des Phasendiagramms zum System $\text{MgCl}_2 + 2\text{NaClO}_3 = \text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 + 2\text{NaCl}/\text{H}_2\text{O}$ bei 25°C, 50°C und 75 °C

Da bei dieser Art der graphischen Darstellung kleine Felder großen relativen Löslichkeiten entsprechen, ist aus dem Bild 5.5 ersichtlich, dass in dem reziproken Salzpaar $\text{MgCl}_2 + 2\text{NaClO}_3 = \text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 + 2\text{NaCl}/\text{H}_2\text{O}$ die Magnesiumsalze das System dominieren. Wegen der positiven Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit des Natriumchlorates kommt es in Abhängigkeit von der Temperatur außerdem zu einer Verschiebung bei der Größe der NaClO_3 - und NaCl -Felder.

Aus dem Bild 5.5 ist ersichtlich, dass es sich in diesem System um ein sehr einfaches System handelt. Es treten bei jeder Temperatur nur vier Bodenkörper auf. Lediglich hinsichtlich der Magnesiumchlorathydrate unterscheiden sich die 3 Isothermen bei den Bodenkörpern. Insbesondere aus dem Bild 5.6 ist zu erkennen, dass das Salzpaar $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$ bei allen drei Temperaturen das stabile Salzpaar ist, das sich jedoch im Übergangsintervall befindet, weil die Dreisalzpunkte $\text{NaCl} - \text{NaClO}_3 - \text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ inkongruent gesättigt sind. Die Tabelle 5.6 enthält eine Aufstellung der Bodenkörper an den isotherm invarianten Punkten bei 25°C, 50°C und 75°C.

Tabelle 5.6: Aufstellung der Bodenkörper an den isotherm invarianten Dreisalzpunkten des Systems $\text{MgCl}_2 + 2\text{NaClO}_3 = \text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 + 2\text{NaCl}/\text{H}_2\text{O}$ bei 25°C, 50°C und 75 °C

Invariante Punkte	Temperatur [°C]	Bodenkörper
P ₂₅	25	$\text{NaCl} + \text{NaClO}_3 + \text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
P ₅₀	50	$\text{NaCl} + \text{NaClO}_3 + \text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
P ₇₅	75	$\text{NaCl} + \text{NaClO}_3 + \text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
R ₂₅	25	$\text{NaCl} + \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
R ₅₀	50	$\text{NaCl} + \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
R ₇₅	75	$\text{NaCl} + \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Mit der Tabelle 5.7 ist eine Aufstellung der Bodenkörper an den Zweisalzl原因en gegeben.

Tabelle 5.7: Aufstellung der Bodenkörper an den Zweisalzlinien des Systems



Zweisalzlinien	Temperatur [°C]	Bodenkörper
A ₂₅ – P ₂₅	25	NaCl + NaClO ₃
A ₅₀ – P ₅₀	50	NaCl + NaClO ₃
A ₇₅ – P ₇₅	75	NaCl + NaClO ₃
B ₂₅ – R ₂₅	25	NaCl + MgCl ₂ ·6H ₂ O
B ₅₀ – R ₅₀	50	NaCl + MgCl ₂ ·6H ₂ O
B ₇₅ – R ₇₅	75	NaCl + MgCl ₂ ·6H ₂ O
C ₂₅ – R ₂₅	25	MgCl ₂ ·6H ₂ O + Mg(ClO ₃) ₂ ·6H ₂ O
C ₅₀ – R ₅₀	50	MgCl ₂ ·6H ₂ O + Mg(ClO ₃) ₂ ·4H ₂ O
C ₇₅ – R ₇₅	75	MgCl ₂ ·6H ₂ O + Mg(ClO ₃) ₂ ·2H ₂ O
D ₂₅ – P ₂₅	25	NaClO ₃ + Mg(ClO ₃) ₂ ·6H ₂ O
D ₅₀ – P ₅₀	50	NaClO ₃ + Mg(ClO ₃) ₂ ·4H ₂ O
D ₇₅ – P ₇₅	75	NaClO ₃ + Mg(ClO ₃) ₂ ·2H ₂ O
P ₂₅ – R ₂₅	25	NaCl + Mg(ClO ₃) ₂ ·6H ₂ O
P ₅₀ – R ₅₀	50	NaCl + Mg(ClO ₃) ₂ ·4H ₂ O
P ₇₅ – R ₇₅	75	NaCl + Mg(ClO ₃) ₂ ·2H ₂ O

Von besonderem Interesse sind natürlich die Verhältnisse an den Dreisalzpunkten des Systems. Die Dreisalzpunkte NaCl-NaClO₃-Mg(ClO₃)₂·xH₂O werden hier mit P und die Dreisalzpunkte NaCl-MgCl₂·6H₂O-Mg(ClO₃)₂·xH₂O mit R bezeichnet.

Die Bilder 5.7 und 5.8 zeigen die Konzentrationsverläufe an den Dreisalzpunkten P und R in Abhängigkeit von der Temperatur.

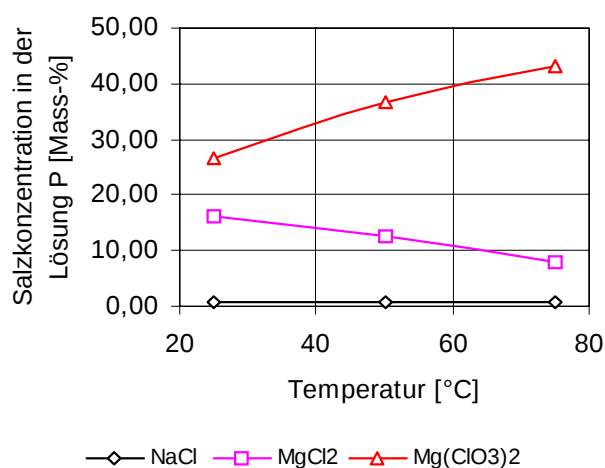


Bild 5.7: Konzentrationsverläufe an den Dreisalzpunkten NaCl-NaClO₃-Mg(ClO₃)₂.xH₂O des Systems $\text{MgCl}_2 + 2\text{NaClO}_3 = \text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 + 2\text{NaCl}/\text{H}_2\text{O}$ in Abhängigkeit von der Temperatur

An den Dreisalzpunkten P steigen die Mg(ClO₃)₂-Konzentrationen, während die MgCl₂-Konzentrationen fallen. Nur die NaCl-Gehalte bleiben nahezu unverändert.

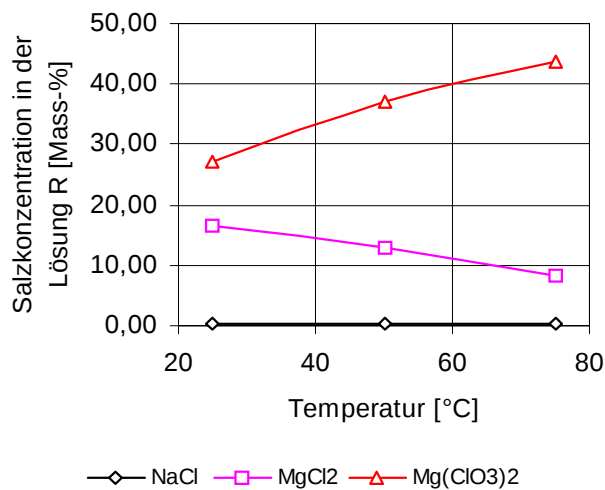


Bild 5.8: Konzentrationsverläufe an den Dreisalzpunkten NaCl-MgCl₂.6H₂O-Mg(ClO₃)₂.xH₂O des Systems $\text{MgCl}_2 + 2\text{NaClO}_3 = \text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 + 2\text{NaCl}/\text{H}_2\text{O}$ in Abhängigkeit von der Temperatur

An dem Dreisalzpunkt R liegen die Verhältnisse grundsätzlich ähnlich: Anstieg bei den Mg(ClO₃)₂-Konzentrationen und Abfall bei den MgCl₂-Konzentrationen bei gleichbleibenden NaCl-Gehalten.

Schließlich sind mit den Bildern 5.9 und 5.10 Darstellungen der Dichte- und Viskositätsverläufe an den Dreisalzpunkten P und R in Abhängigkeit von der Temperatur gegeben.

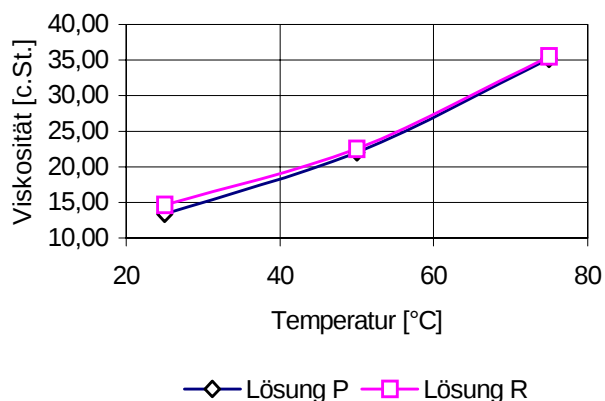


Bild 5.9: Verlauf der Viskositätswerte an den Dreisalzpunkten P und R des System $\text{MgCl}_2 + 2\text{NaClO}_3 = \text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 + 2\text{NaCl}/\text{H}_2\text{O}$ in Abhängigkeit von der Temperatur

In Abhängigkeit von der Temperatur nehmen an den Dreisalzpunkten P und R die Viskositäten zu. Hier dominieren die größeren Salzgehalte mit steigender Temperatur.

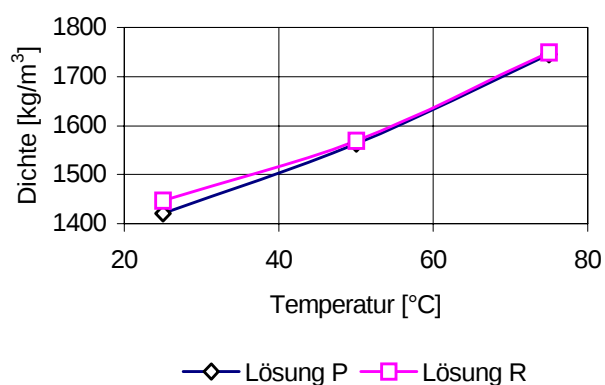


Bild 5.10: Verlauf der Dichtewerte an den Dreisalzpunkten P und R des System $\text{MgCl}_2 + 2\text{NaClO}_3 = \text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 + 2\text{NaCl}/\text{H}_2\text{O}$ in Abhängigkeit von der Temperatur

Auch die Dichtewerte steigen mit der Temperatur. Die höheren Salzgehalte mit steigender Temperatur führen auch zu höheren Dichtewerten.

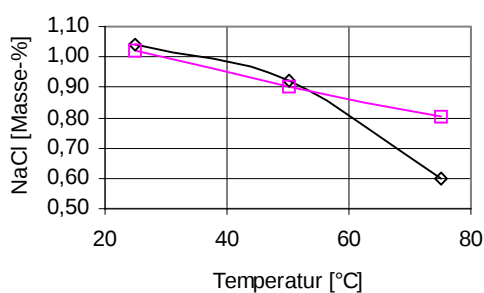
5.2 Zusammenstellung und Diskussion der experimentellen Ergebnisse zum System



5.2.1 Randsysteme

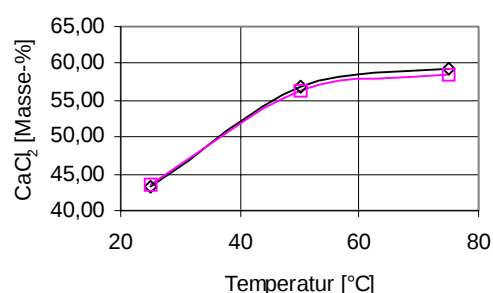
Die Gleichgewichtskonzentrationen sowie die Dichten und Viskositäten an den isotherm invarianten Zweisalzparagenesen der ternären Systeme $\text{NaCl}-\text{CaCl}_2-\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2-\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2-\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2-\text{NaClO}_3-\text{H}_2\text{O}$ sind in den Bildern 5.11 bis 5.13 dargestellt. Die Bilder enthalten neben den eigenen Werten gegebenenfalls auch die Literaturwerte.

Das ternäre System $\text{NaCl}-\text{CaCl}_2-\text{H}_2\text{O}$



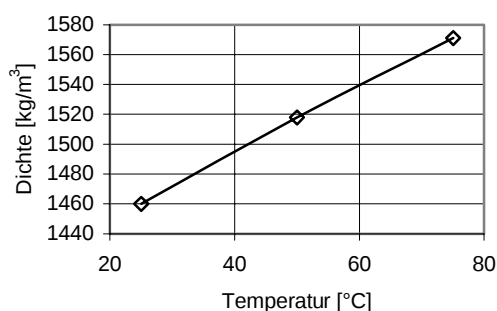
—◇— eigener Wert —□— Literatur [137, 144, 148]

Verlauf der NaCl-Konzentrationen
am Zweisalzpunkt $\text{NaCl}-\text{CaCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$



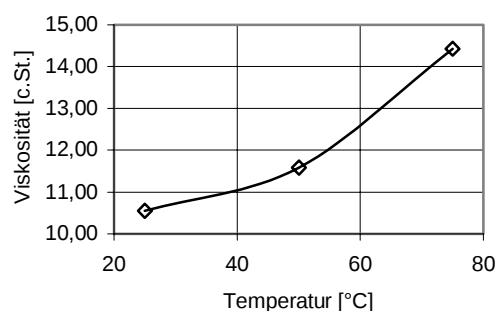
—◇— eigener Wert —□— Literatur [137, 144, 148]

Verlauf der CaCl_2 -Konzentrationen
am Zweisalzpunkt $\text{NaCl}-\text{CaCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$



Dichteverlauf

am Zweisalzpunkt $\text{NaCl}-\text{CaCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$



Viskositätsverlauf

am Zweisalzpunkt $\text{NaCl}-\text{CaCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

Bild 5.11: NaCl- und CaCl_2 -Konzentrationen sowie Dichten und Viskositäten an den Zweisalzparagenesen $\text{NaCl} - \text{CaCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ des Systems $\text{NaCl}-\text{CaCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ bei 25°C , 50°C und 75°C

Für das System $\text{NaCl}-\text{CaCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ liegt in der Literatur umfangreiches Material vor. Die eigenen Daten zu den Löslichkeiten an den Zweisalzparagenesen können darum mit Literaturwerten verglichen werden. Dabei kann eine gute Übereinstimmung festgestellt werden. Bei den Bodenkörperphasen an den Zweisalzparagenesen werden ebenfalls die in der Literatur bereits diskutierten Bodenkörper gefunden (Tabelle 5.8).

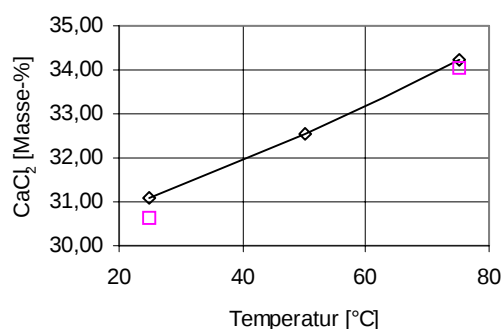
Tabelle 5.8: Bodenkörper an den Zweisalzparagenesen $\text{NaCl} - \text{CaCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ des Systems $\text{NaCl}-\text{CaCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ bei 25°C, 50°C und 75°C

Temperatur [°C]	Bodenkörper
25	$\text{NaCl} + \text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
50	$\text{NaCl} + \text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
75	$\text{NaCl} + \text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Die NaCl -Konzentrationen fallen an den Zweisalzparagenesen mit steigender Temperatur, bedingt durch die zunehmenden CaCl_2 -Gehalte. Die mit der Temperatur steigenden Salzgehalte führen auch zu einem Anstieg bei den Dichten und Viskositäten.

Auf die Bestimmung des Dreisalzpunktes $\text{NaCl}-\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}-\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wurde verzichtet.

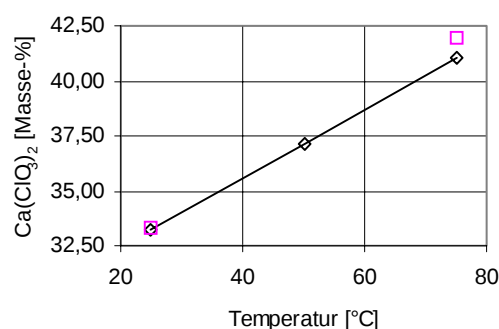
Das ternäre System $\text{CaCl}_2\text{-Ca}(\text{ClO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$



—◇— eigener Wert □ Literatur [28, 120]

Verlauf der CaCl_2 -Konzentrationen
am Zweisalzpunkt

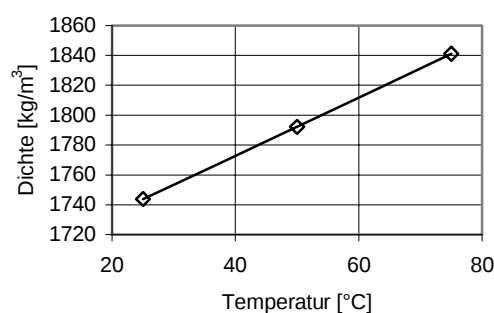
$\text{CaCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} - \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$



—◇— eigener Wert □ Literatur [28, 120]

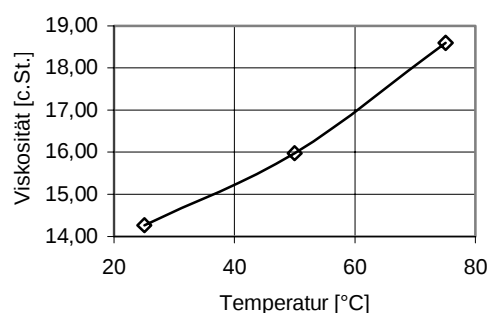
Verlauf der $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ -Konzentrationen
am Zweisalzpunkt

$\text{CaCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} - \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$



Dichteverlauf am Zweisalzpunkt

$\text{CaCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} - \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$



Viskositätsverlauf am Zweisalzpunkt

$\text{CaCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} - \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

Bild 5.12: CaCl_2 - und $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ -Konzentrationen sowie Dichten und Viskositäten an den Zweisalzparagenesen $\text{CaCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} - \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ des Systems $\text{CaCl}_2\text{-Ca}(\text{ClO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ bei 25°C, 50°C und 75°C

Unter 2.4.3.1 wurde das System $\text{CaCl}_2\text{-Ca}(\text{ClO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ als recht gut untersucht eingestuft. Verfügbare Literaturwerte sind darum bei der Darstellung der Zweisalzparagenesen $\text{CaCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} - \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ des Systems $\text{CaCl}_2\text{-Ca}(\text{ClO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ berücksichtigt. Die Daten stimmen sowohl bei den Bodenkörpern als auch bei den Löslichkeiten gut überein. Die Tabelle 5.9 enthält eine Aufstellung der Bodenkörper an den Zweisalzparagenesen $\text{CaCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} - \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Die Polythermen Dreisalzparagenesen $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ wurden nicht bestimmt. Bei 25°C tritt außerdem eine Zweisalzparagenese $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ auf. Die Werte für diese Zweisalzparagenese sind zusammen mit den Werten für die andere Zweisalzparagenese in der Tabelle 5.10 enthalten. Die Dichten und Viskositäten zeigen den erwarteten Verlauf.

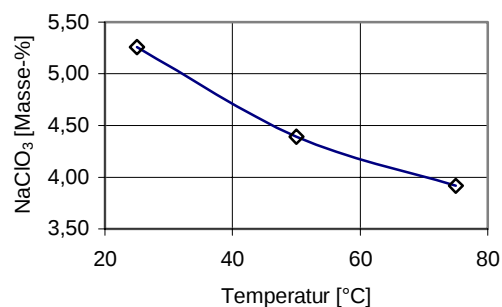
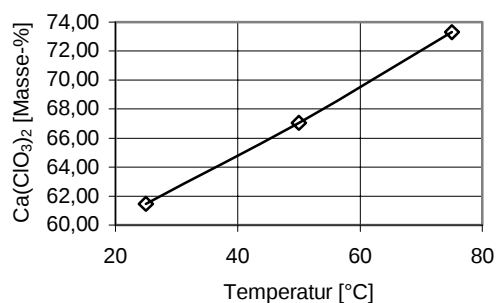
Tabelle 5.9: Bodenkörper an den Zweisalzparagenesen $\text{CaCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ - $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ des Systems CaCl_2 - $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ - H_2O bei 25°C , 50°C und 75°C

Temperatur [$^\circ\text{C}$]	Bodenkörper
25	$\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
50	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
75	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$

Tabelle 5.10: Zweisalzparagenese des Systems CaCl_2 - $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ - H_2O bei 25°C

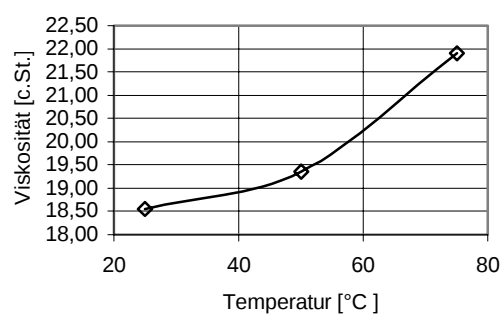
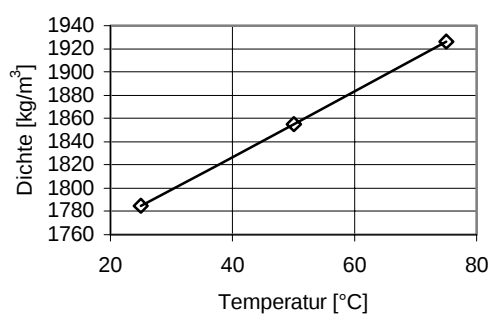
Zweisalzpunkt	CaCl_2 [Masse-%]	$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ [Masse-%]	Bodenkörper	Literatur
1	42,48	8,99	$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	
	42,60	8,85	$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	[28]
2	31,08	33,23	$\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
	30,65	33,36	$\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	[28]

Das System $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2\text{-NaClO}_3\text{-H}_2\text{O}$



Verlauf der $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ -Konzentrationen
am Zweisalzpunkt $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} - \text{NaClO}_3$

Verlauf der NaClO_3 -Konzentrationen
am Zweisalzpunkt $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} - \text{NaClO}_3$



Dichteverlauf am Zweisalzpunkt
 $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} - \text{NaClO}_3$

Viskositätsverlauf am Zweisalzpunkt
 $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} - \text{NaClO}_3$

Bild 5.13: $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ - und NaClO_3 -Konzentrationen sowie Dichten und Viskositäten an den Zweisalzparagenesen $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} - \text{NaClO}_3$ des Systems $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2\text{-NaClO}_3\text{-H}_2\text{O}$ bei 25°C, 50°C und 75°C

Die Bodenkörper an den Zweisalzparagenesen $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} - \text{NaClO}_3$ des Systems $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2\text{-NaClO}_3\text{-H}_2\text{O}$ bei 25°C, 50°C und 75°C sind in der Tabelle 5.11 enthalten.

Tabelle 5.11: Bodenkörper an den Zweisalzparagenesen $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} - \text{NaClO}_3$ des Systems $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2\text{-NaClO}_3\text{-H}_2\text{O}$ bei 25°C, 50°C und 75°C

Temperatur [°C]	Bodenkörper
25	$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{NaClO}_3$
50	$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{NaClO}_3$
75	$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 + \text{NaClO}_3$

Die gefundenen Werte zum Randsystem $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2\text{-NaClO}_3\text{-H}_2\text{O}$ entsprechen den erwarteten Tendenzen: Positive Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ und negative Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von NaClO_3 am Zweisalzpunkt $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2\cdot x\text{H}_2\text{O}\text{-NaClO}_3$, Anstieg der Dichten und Viskositäten mit der Temperatur als Folge der höheren Salzlöslichkeit. Der polytherm invariante Punkt $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}\text{-Ca}(\text{ClO}_3)_2\text{-NaClO}_3$ wurde nicht bestimmt.

5.2.2 Das reziproke Salzpaar $\text{CaCl}_2 + 2\text{NaClO}_3 = \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 + 2\text{NaCl}/\text{H}_2\text{O}$

Die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Löslichkeitswerte, Dichten, Viskositäten und Bodenkörperparagenesen sind in den Tabellen 5.12 bis 5.14 zusammengestellt. Die Angabe der Konzentrationen erfolgt in Masse-%. Bei Werten in Klammern handelt es sich um Literaturdaten.

Tabelle 5.12: Löslichkeiten, Dichten, Viskositäten und Bodenkörperparagenesen im reziproken Salzpaar $\text{CaCl}_2 + 2\text{NaClO}_3 = \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 + 2\text{NaCl}/\text{H}_2\text{O}$ bei 25 °C

Nr.	Dichte [kg/m ³]	Viskosität [c.St.]	NaCl [Masse-%]	NaClO ₃ [Masse-%]	CaCl ₂ [Masse-%]	Ca(ClO ₃) ₂ [Masse-%]	Bodenkörper [Literatur]
1	1401	2,24	11,56 (12,04)	32,83 (33,15)			NaClO ₃ + NaCl [74 -76] Interpoliert
2	1412	4,32	11,48	22,10		12,02	NaClO ₃ + NaCl
3	1454	6,34	12,77	9,94		23,34	NaClO ₃ + NaCl
4	1568	10,73	8,82		7,08	39,60	NaClO ₃ + NaCl
5	1682	13,68	3,47		16,19	39,99	NaClO ₃ + NaCl
6	1460	10,55	1,04 (1,02)		43,37 (43,53)		CaCl ₂ ·6H ₂ O + NaCl [144]
7	1499	10,95	0,96		36,45	6,65	CaCl ₂ ·6H ₂ O + NaCl
8	1516	11,28	0,85		38,05	6,89	CaCl ₂ ·6H ₂ O + NaCl
9	1544 (1544)	11,42			42,48 (42,60)	8,99 (8,85)	CaCl ₂ ·6H ₂ O + CaCl ₂ ·4H ₂ O [28]
10	1545	11,87	1,29		38,27	10,66	CaCl ₂ ·6H ₂ O + CaCl ₂ ·4H ₂ O + NaCl
11	1609	12,11	1,43		36,61	15,40	CaCl ₂ ·4H ₂ O + NaCl
12	1744 (1744)	14,27			31,08 (30,65)	33,23 (33,36)	CaCl ₂ ·4H ₂ O + Ca(ClO ₃) ₂ ·2H ₂ O [28]
13	1748	14,00	1,14		22,11	35,52	Ca(ClO ₃) ₂ ·2H ₂ O + NaCl
14	1747	14,82	0,99		15,63	40,37	Ca(ClO ₃) ₂ ·2H ₂ O + NaClO ₃

Fortsetzung Tabelle 5.12

Nr.	Dichte [kg/m³]	Viskosität [c.St.]	NaCl [Masse-%]	NaClO ₃ [Masse-%]	CaCl ₂ [Masse-%]	Ca(ClO ₃) ₂ [Masse-%]	Bodenkörper [Literatur]
15	1752	15,00	1,50		13,95	44,89	Ca(ClO ₃) ₂ ·2H ₂ O + NaClO ₃
16	1758	16,20	1,86		6,95	48,27	Ca(ClO ₃) ₂ ·2H ₂ O + NaClO ₃
17	1765	17,03	1,83		4,22	50,31	Ca(ClO ₃) ₂ ·2H ₂ O + NaClO ₃
18	1785	18,55		5,26		61,46	Ca(ClO ₃) ₂ ·2H ₂ O + NaClO ₃
19	1749	14,97	1,29		20,86	39,09	Ca(ClO ₃) ₂ ·2H ₂ O + NaClO ₃ + NaCl
20	1745	13,25	1,27		28,71	33,21	Ca(ClO ₃) ₂ ·2H ₂ O + CaCl ₂ ·4H ₂ O + NaCl

Tabelle 5.13: Löslichkeiten, Dichten, Viskositäten und Bodenkörperparagenesen im reziproken Salzpaar $\text{CaCl}_2 + 2\text{NaClO}_3 = \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 + 2\text{NaCl}/\text{H}_2\text{O}$ bei 50°C

Nr.	Dichte [kg/m³]	Viskosität [c.St.]	NaCl [Masse-%]	NaClO ₃ [Masse-%]	CaCl ₂ [Masse-%]	Ca(ClO ₃) ₂ [Masse-%]	Bodenkörper [Literatur]
1	1470	1,61	8,31 (8,36)	44,90 (44,83)			NaClO ₃ + NaCl [75]
2	1666	13,31	6,41		3,47	36,76	NaClO ₃ + NaCl
3	1708	14,23	3,98		4,90	31,59	NaClO ₃ + NaCl
4	1518	11,58	0,92 (0,9)		56,78 (56,3)		CaCl ₂ ·2H ₂ O + NaCl [148]
5	1609	12,27	0,71		44,79	9,40	CaCl ₂ ·2H ₂ O + NaCl
6	1660	12,89	0,60		38,80	14,71	CaCl ₂ ·2H ₂ O + NaCl
7	1709	13,54	0,73		34,4	21,98	CaCl ₂ ·2H ₂ O + NaCl
8	1792	15,98			31,33	36,29	CaCl ₂ ·2H ₂ O + Ca(ClO ₃) ₂ ·2H ₂ O
9	1801	16,98	0,80		13,10	53,34	Ca(ClO ₃) ₂ ·2H ₂ O + NaClO ₃
10	1836	17,85	1,49		7,29	57,78	Ca(ClO ₃) ₂ ·2H ₂ O + NaClO ₃
11	1855	19,36		4,39		67,06	Ca(ClO ₃) ₂ ·2H ₂ O + NaClO ₃
12	1801	17,14	0,88		14,74	50,87	Ca(ClO ₃) ₂ ·2H ₂ O + NaClO ₃ + NaCl
13	1793	15,01	0,70		26,96	39,73	Ca(ClO ₃) ₂ ·2H ₂ O + CaCl ₂ ·2H ₂ O + NaCl

Tabelle 5.14: Löslichkeiten, Dichten, Viskositäten und Bodenkörperparagenesen im reziproken Salzpaar $\text{CaCl}_2 + 2\text{NaClO}_3 = \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 + 2\text{NaCl}/\text{H}_2\text{O}$ bei 75°C

Nr.	Dichte [Kg/m ³]	Viskosität [c.St.]	NaCl [Masse-%]	NaClO ₃ [Masse-%]	CaCl ₂ [Masse-%]	Ca(ClO ₃) ₂ [Masse-%]	Bodenkörper [Literatur]
1	1524	1,33	4,64 (5,23)	53,89 (57,03)			NaClO ₃ + NaCl [75 - 76] Interpoliert
2	1550	5,52	6,02	26,00		19,63	NaClO ₃ + NaCl
3	1697	13,47	7,28	0,03		43,62	NaClO ₃ + NaCl
4	1698	14,44	6,32	0,65		43,15	NaClO ₃ + NaCl
5	1780	18,25	2,81		7,66	58,98	NaClO ₃ + NaCl
6	1571	14,42	0,60 (0,8)		59,20 (58,4)		CaCl ₂ ·2H ₂ O + NaCl [137]
7	1694	15,74	0,13		41,20	13,99	CaCl ₂ ·2H ₂ O + NaCl
8	1841	18,59			34,23 (34,03)	41,04 (41,94)	CaCl ₂ ·2H ₂ O + Ca(ClO ₃) ₂ [120]
9	1857	20,96	0,62		8,41	61,79	Ca(ClO ₃) ₂ + NaClO ₃
10	1926	21,90		3,92		73,29	Ca(ClO ₃) ₂ + NaClO ₃
11	1853	20,46	0,64		10,20	55,94	Ca(ClO ₃) ₂ + NaClO ₃ + NaCl
12	1843	18,32	0,36		21,05	44,66	Ca(ClO ₃) ₂ + CaCl ₂ ·2H ₂ O + NaCl

Die Bilder 5.14 und 5.15 enthalten eine Darstellung der Lösungsgleichgewichte im System $\text{CaCl}_2 + 2\text{NaClO}_3 = \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 + 2\text{NaCl}/\text{H}_2\text{O}$ bei 25°C, 50°C und 75°C.

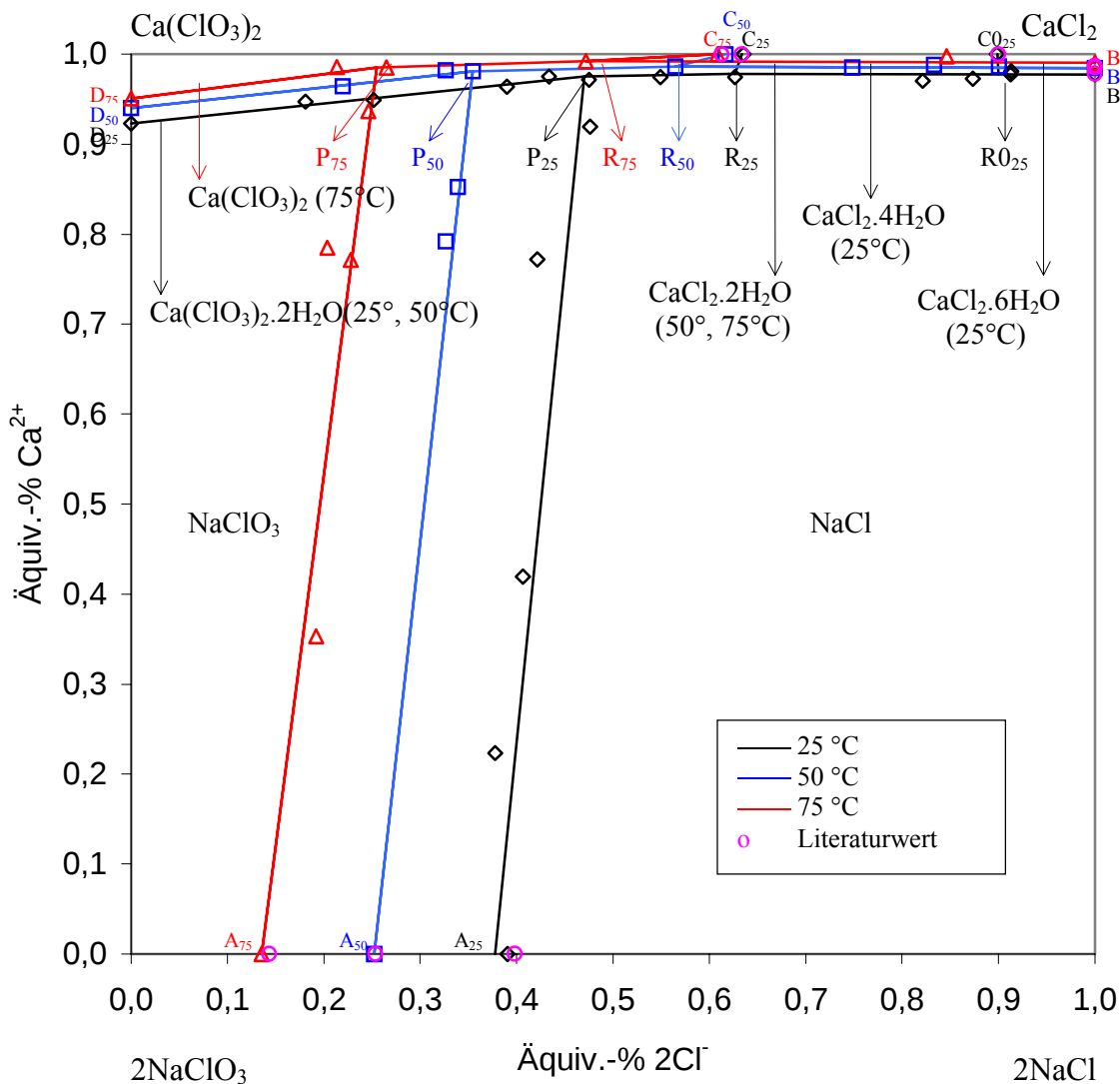


Bild 5.14: Gleichgewichte im System $\text{CaCl}_2 + 2\text{NaClO}_3 = \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 + 2\text{NaCl}/\text{H}_2\text{O}$ bei 25°C, 50°C und 75 °C

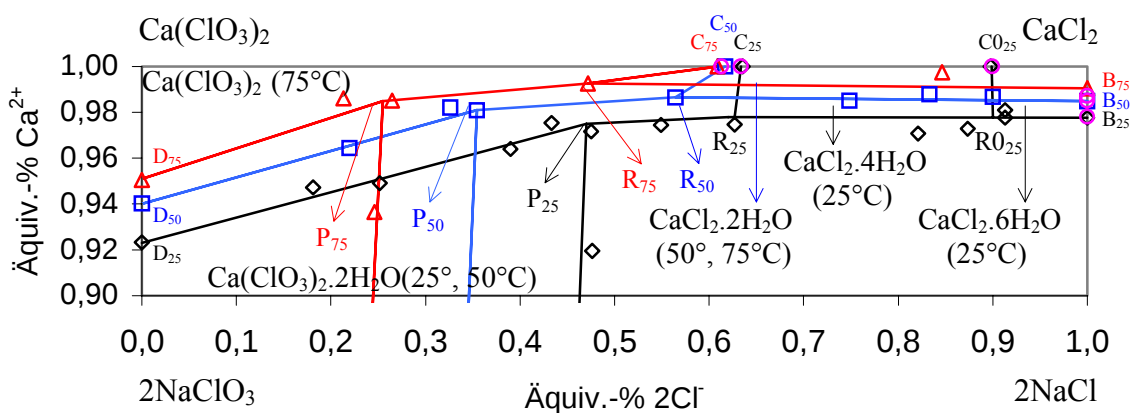


Bild 5.15: Vergrößerte Darstellung der Ca-reichen Seite des Phasendiagramms zum System $\text{CaCl}_2 + 2\text{NaClO}_3 = \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 + 2\text{NaCl}/\text{H}_2\text{O}$ bei 25°C, 50°C und 75 °C

Das System $\text{CaCl}_2 + 2\text{NaClO}_3 = \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 + 2\text{NaCl}/\text{H}_2\text{O}$ ähnelt sehr dem System $\text{MgCl}_2 + 2\text{NaClO}_3 = \text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 + 2\text{NaCl}/\text{H}_2\text{O}$. Kleine Existenzfelder sprechen für die großen relativen Löslichkeiten der Calciumsalze gegenüber denen der Natriumsalze. Auch in diesem System existieren nur die einfachen Salze bzw. Salzhydrate. Das Salzpaar $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2\text{-NaCl}$ ist bei allen drei Temperaturen das stabile Salzpaar, dass sich jedoch im Übergangsintervall befindet. Die Dreisalzpunkte $\text{NaCl-NaClO}_3\text{-Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ sind inkongruent gesättigt.

Die Tabelle 5.15 enthält eine Aufstellung der Bodenkörper an den isotherm invarianten Dreisalzpunkten des Systems $\text{CaCl}_2 + 2\text{NaClO}_3 = \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 + 2\text{NaCl}/\text{H}_2\text{O}$ bei 25°C, 50°C und 75°C.

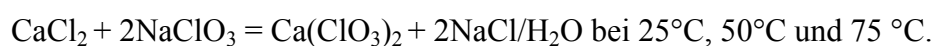
Tabelle 5.15: Aufstellung der Bodenkörper an den Dreisalzpunkten des Systems



Invariante Punkte	Temperatur [°C]	Bodenkörper
P	25	$\text{NaCl} + \text{NaClO}_3 + \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
	50	$\text{NaCl} + \text{NaClO}_3 + \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
	75	$\text{NaCl} + \text{NaClO}_3 + \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$
R	25	$\text{NaCl} + \text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
	50	$\text{NaCl} + \text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
	75	$\text{NaCl} + \text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$
RO	25	$\text{NaCl} + \text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Die Tabelle 5.16 enthält weiterhin eine Aufstellung der Bodenkörper an den isothermen Zweisalzlinien des Systems $\text{CaCl}_2 + 2\text{NaClO}_3 = \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 + 2\text{NaCl}/\text{H}_2\text{O}$ bei 25°C, 50°C und 75 °C.

Tabelle 5.16: Aufstellung der Bodenkörper an den Zweisalzlinien des Systems



Linien	Temperatur [°C]	Bodenkörper
A ₂₅ - P ₂₅	25	NaCl + NaClO ₃
A ₅₀ - P ₅₀	50	NaCl + NaClO ₃
A ₇₅ - P ₇₅	75	NaCl + NaClO ₃
B ₂₅ - R ₀₂₅	25	NaCl + CaCl ₂ ·6H ₂ O
R ₀₂₅ - R ₂₅	25	NaCl + CaCl ₂ ·4H ₂ O
B ₅₀ - R ₅₀	50	NaCl + CaCl ₂ ·2H ₂ O
B ₇₅ - R ₇₅	75	NaCl + CaCl ₂ ·2H ₂ O
C ₀₂₅ - R ₀₂₅	25	CaCl ₂ ·6H ₂ O + CaCl ₂ ·4H ₂ O
C ₂₅ - R ₂₅	25	CaCl ₂ ·4H ₂ O + Ca(ClO ₃) ₂ ·2H ₂ O
C ₅₀ - R ₅₀	50	CaCl ₂ ·2H ₂ O + Ca(ClO ₃) ₂ ·2H ₂ O
C ₇₅ - R ₇₅	75	CaCl ₂ ·2H ₂ O + Ca(ClO ₃) ₂
D ₂₅ - P ₂₅	25	NaClO ₃ + Ca(ClO ₃) ₂ ·2H ₂ O
D ₅₀ - P ₅₀	50	NaClO ₃ + Ca(ClO ₃) ₂ ·2H ₂ O
D ₇₅ - P ₇₅	75	NaClO ₃ + Ca(ClO ₃) ₂
P ₂₅ - R ₂₅	25	NaCl + Ca(ClO ₃) ₂ ·2H ₂ O
P ₅₀ - R ₅₀	50	NaCl + Ca(ClO ₃) ₂ ·2H ₂ O
P ₇₅ - R ₇₅	75	NaCl + Ca(ClO ₃) ₂

Nachfolgend sollen die Verhältnisse an den isotherm invarianten Dreisalzpunkten P und R näher diskutiert werden.

Das Bild 5.16 enthält zunächst eine Darstellung der Konzentrationsverläufe an den Dreisalzpunkten NaCl-NaClO₃-Ca(ClO₃)₂·xH₂O in Abhängigkeit von der Temperatur

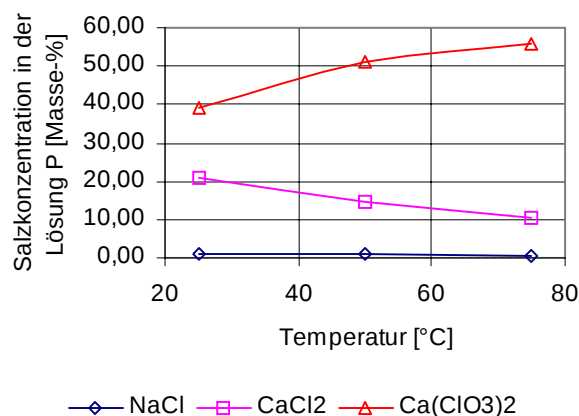


Bild 5.16: Löslichkeiten an den Dreisalzparagenesen $\text{NaCl-NaClO}_3\text{-Ca(ClO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ des Systems $\text{CaCl}_2 + 2\text{NaClO}_3 = \text{Ca(ClO}_3)_2 + 2\text{NaCl/H}_2\text{O}$ bei 25 °C, 50 °C und 75 °C

An den Dreisalzparagenesen ist eine doch deutliche Zunahme der $\text{Ca(ClO}_3)_2$ -Konzentrationen bei einer äquivalenten Abnahme der CaCl_2 -Konzentrationen zu beobachten. Bei den hohen CaCl_2 - und $\text{Ca(ClO}_3)_2$ -Konzentrationen sind die NaCl -Gehalte natürlich unbedeutend.

Grundsätzlich sind die Verhältnisse an den Dreisalzparagenesen $\text{NaCl-CaCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O-Ca(ClO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ähnlich (Bild 5.17).

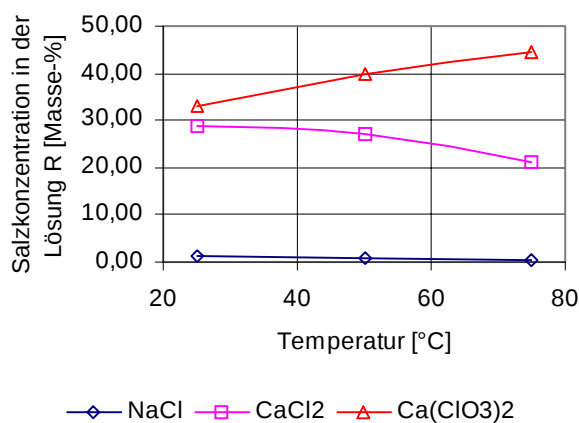


Bild 5.17: Löslichkeiten an den Dreisalzparagenesen $\text{NaCl-CaCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O-Ca(ClO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ des Systems $\text{CaCl}_2 + 2\text{NaClO}_3 = \text{Ca(ClO}_3)_2 + 2\text{NaCl/H}_2\text{O}$ bei 25 °C, 50 °C und 75 °C

Die Dichte- und Viskositätsverläufe an den Dreisalzparagenesen P und R in Abhängigkeit von der Temperatur sind in den Bildern 5.18 und 5.19 dargestellt.

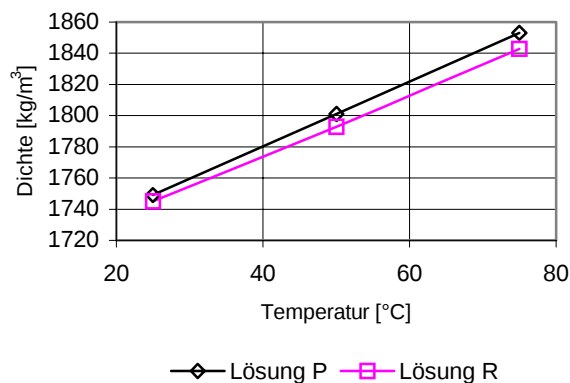


Bild 5.18: Verlauf der Dichtewerte an den Dreisalzpunkten P und R des Systems

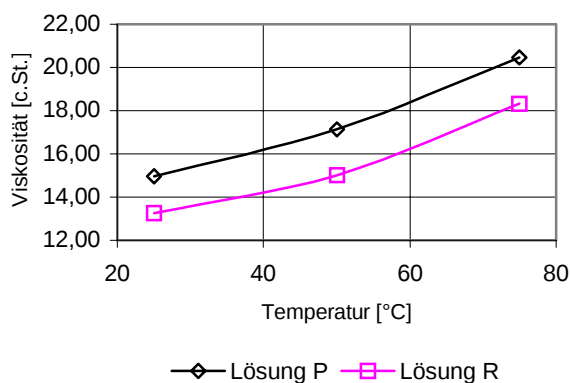
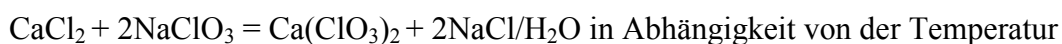
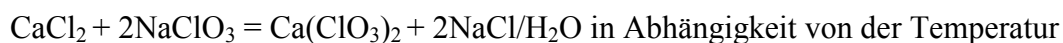


Bild 5.19: Verlauf der Viskositätswerte an den Dreisalzpunkten P und R des Systems



Sowohl die Dichten als auch die Viskositäten steigen an den Dreisalzparagenesen P und R mit der Temperatur. Bei der schwachen Zunahme der Gesamtsalzgehalte war dies zumindest bei der Viskosität nicht unbedingt zu erwarten.

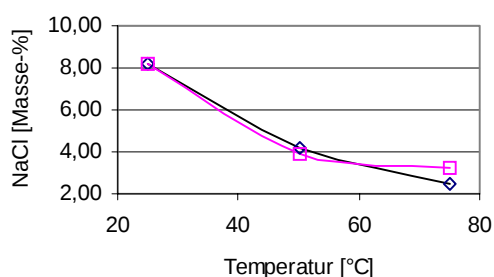
5.3 Zusammenstellung und Diskussion der experimentellen Ergebnisse zum System



5.3.1 Randsysteme

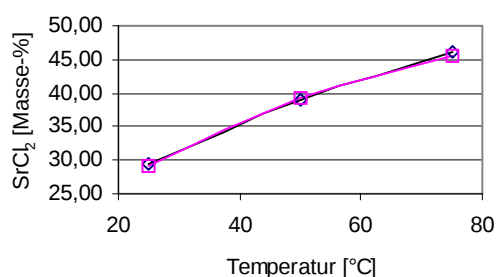
Die Gleichgewichtskonzentrationen sowie die Dichten und die Viskositäten an den invarianten Zweisalzparagenesen der ternären Systeme NaCl - SrCl_2 - H_2O , SrCl_2 - $\text{Sr}(\text{ClO}_3)_2$ - H_2O und NaClO_3 - $\text{Sr}(\text{ClO}_3)_2$ - H_2O sind in den Bildern 5.20 bis 5.22 dargestellt. Die Bilder enthalten neben den eigenen Werten gegenfalls auch die Literaturwerte.

Das ternäre System NaCl - SrCl_2 - H_2O



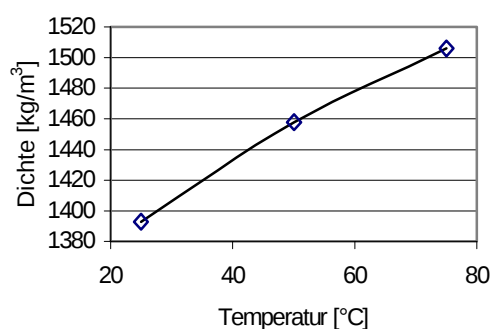
—◆— Eigener Wert —□— Literatur [157, 158]

Verlauf der NaCl -Konzentrationen
am Zweisalzpunkt $\text{NaCl} - \text{SrCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$



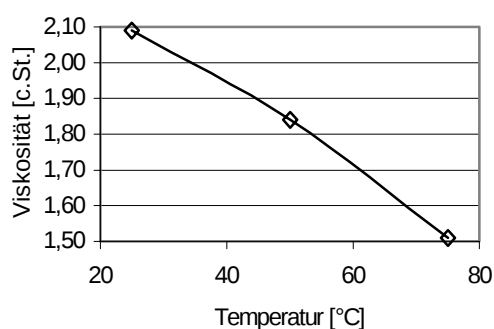
—◆— Eigener Wert —□— Literatur [157, 158]

Verlauf der SrCl_2 -Konzentrationen
am Zweisalzpunkt $\text{NaCl} - \text{SrCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$



Dichteverlauf

am Zweisalzpunkt $\text{NaCl} - \text{SrCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$



Viskositätsverlauf

am Zweisalzpunkt $\text{NaCl} - \text{SrCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

Bild 5.20: NaCl - und SrCl_2 -Konzentrationen sowie Dichten und Viskositäten an den Zweisalzparagenesen $\text{NaCl} - \text{SrCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ des Systems NaCl - SrCl_2 - H_2O bei 25°C , 50°C und 75°C

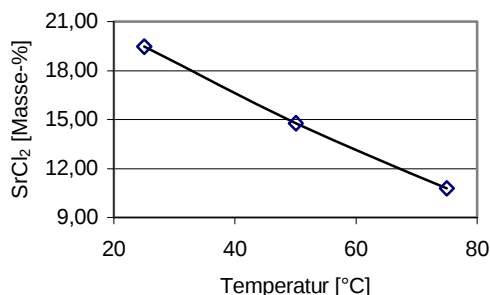
Die Literaturdaten und die eigenen Daten stimmen sowohl bei den Löslichkeiten als auch bei den gefundenen Bodenkörpern gut überein. Die Tabelle 5.17 enthält eine Aufstellung der Bodenkörper an den Zweisalzparagenesen $\text{NaCl-SrCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ des Systems $\text{NaCl-SrCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ bei 25°C, 50°C und 75°C.

Tabelle 5.17: Aufstellung der Bodenkörper an den Zweisalzparagenesen $\text{NaCl - SrCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ des Systems $\text{NaCl-SrCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ bei 25°C, 50°C und 75°C

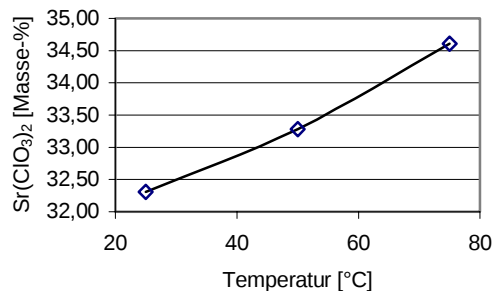
Temperatur [°C]	Bodenkörper
25	$\text{NaCl} + \text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
50	$\text{NaCl} + \text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
75	$\text{NaCl} + \text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Im Temperaturbereich zwischen 50°C und 75°C muss es noch eine Dreisalzparagenese $\text{NaCl-SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O-SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ geben. Auf die Bestimmung dieses Punktes wurde allerdings verzichtet. Die Dichten steigen an den Zweisalzpunkten wegen der Erhöhung der Gesamtsalzgehalte mit der Temperatur. Bei den Viskositäten überwiegt der Temperatureinfluss – die Viskositäten fallen mit steigender Temperatur.

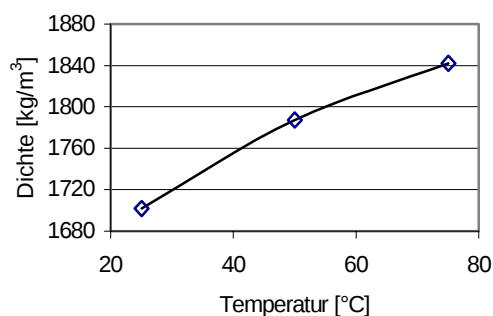
Das ternäre System $\text{SrCl}_2\text{-Sr}(\text{ClO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$



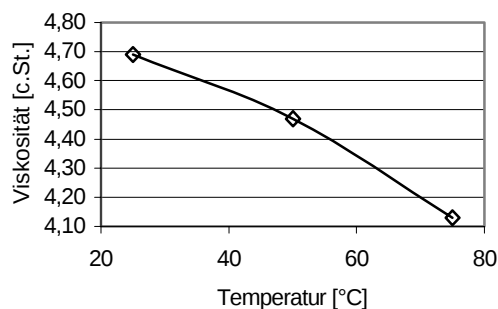
Verlauf der SrCl_2 -Konzentrationen
am Zweisalzpunkt $\text{SrCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ - $\text{Sr}(\text{ClO}_3)_2$



Verlauf der $\text{Sr}(\text{ClO}_3)_2$ -Konzentrationen
am Zweisalzpunkt $\text{SrCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ - $\text{Sr}(\text{ClO}_3)_2$



Dichteverlauf am Zweisalzpunkt
 $\text{SrCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ - $\text{Sr}(\text{ClO}_3)_2$



Viskositätsverlauf am Zweisalzpunkt
 $\text{SrCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ - $\text{Sr}(\text{ClO}_3)_2$

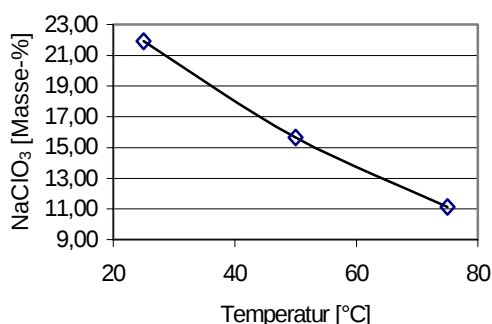
Bild 5.21: SrCl_2 - und $\text{Sr}(\text{ClO}_3)_2$ -Konzentrationen sowie Dichten und Viskositäten an den Zweisalzparagenesen $\text{SrCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ - $\text{Sr}(\text{ClO}_3)_2$ des Systems $\text{SrCl}_2\text{-Sr}(\text{ClO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ bei 25°C, 50°C und 75°C.

Die Verhältnisse an den Zweisalzparagenesen $\text{SrCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ - $\text{Sr}(\text{ClO}_3)_2$ des Systems $\text{SrCl}_2\text{-Sr}(\text{ClO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ entsprechen den erwarteten Tendenzen: Negative Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit des Strontiumchlorids und positive Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit des Strontiumchlorates. Auch die gefundenen Bodenkörper, entsprechend Tabelle 5.18, passen gut im Vergleich mit den Literaturwerten und den Untersuchungen zu den anderen Randsystemen. Der offenbar existierende Dreisalzpunkt $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - $\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - $\text{Sr}(\text{ClO}_3)_2$ wurde nicht bestimmt. Wie schon bei dem Randsystem $\text{NaCl-SrCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ steigen die Dichtenwerte und fallen die Viskositätswerte mit steigender Temperatur.

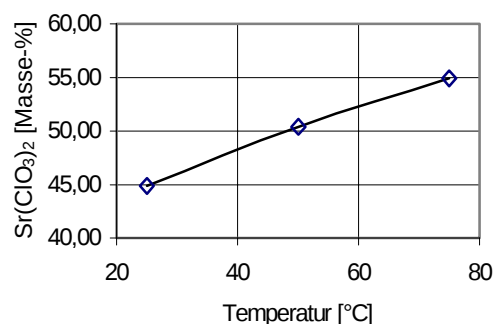
Tabelle 5.18: Bodenkörper an den Zweisalzparagenesen $\text{SrCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ - $\text{Sr}(\text{ClO}_3)_2$ des Systems SrCl_2 - $\text{Sr}(\text{ClO}_3)_2$ - H_2O bei 25°C, 50°C und 75°C

Temperatur [°C]	Bodenkörper
25	$\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Sr}(\text{ClO}_3)_2$
50	$\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Sr}(\text{ClO}_3)_2$
75	$\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Sr}(\text{ClO}_3)_2$

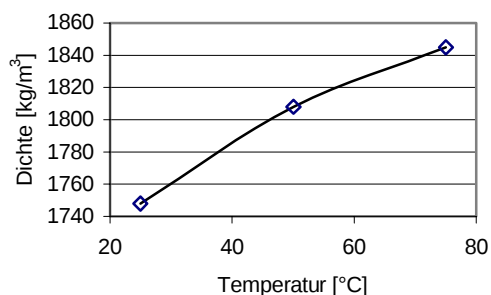
Das ternäre System NaClO_3 - $\text{Sr}(\text{ClO}_3)_2$ - H_2O



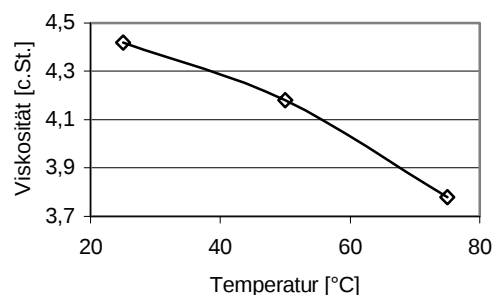
Verlauf der NaClO_3 -Konzentrationen am Zweisalzpunkt NaClO_3 - $\text{Sr}(\text{ClO}_3)_2$



Verlauf der $\text{Sr}(\text{ClO}_3)_2$ -Konzentrationen am Zweisalzpunkt NaClO_3 - $\text{Sr}(\text{ClO}_3)_2$



Dichteverlauf am Zweisalzpunkt NaClO_3 - $\text{Sr}(\text{ClO}_3)_2$



Viskositätsverlauf am Zweisalzpunkt NaClO_3 - $\text{Sr}(\text{ClO}_3)_2$

Bild 5.22: NaClO_3 - und $\text{Sr}(\text{ClO}_3)_2$ -Konzentrationen sowie Dichten und Viskositäten an den Zweisalzparagenesen NaClO_3 - $\text{Sr}(\text{ClO}_3)_2$ des Systems NaClO_3 - $\text{Sr}(\text{ClO}_3)_2$ - H_2O bei 25°C, 50°C und 75°C.

Im System NaClO_3 - $\text{Sr}(\text{ClO}_3)_2$ - H_2O treten bei 25°C, 50°C und 75°C nur die zwei einfachen Salze als Bodenkörper auf. Die Temperaturabhängigkeit bei den Löslichkeiten, Dichten und Viskositäten entsprechen den Erwartungen.

5.3.2 Das reziproke Salzpaar $\text{SrCl}_2 + 2\text{NaClO}_3 = \text{Sr}(\text{ClO}_3)_2 + 2\text{NaCl}/\text{H}_2\text{O}$

Die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Löslichkeiten, Dichten, Viskositäten und Bodenkörperparagenesen sind in den Tabellen 5.19 bis 5.21 zusammengestellt. Die Angabe der Konzentrationen erfolgt in Masse-%. Bei Werten in Klammern handelt es sich um Literaturwerte.

Tabelle 5.19: Löslichkeiten, Dichten, Viskositäten und Bodenkörperparagenesen im reziproken Salzpaar $\text{SrCl}_2 + 2\text{NaClO}_3 = \text{Sr}(\text{ClO}_3)_2 + 2\text{NaCl}/\text{H}_2\text{O}$ bei 25°C

Nr.	Dichte [kg/m³]	Viskosität [c.St.]	NaCl [Masse-%]	NaClO ₃ [Masse-%]	SrCl ₂ [Masse-%]	Sr(ClO ₃) ₂ [Masse-%]	Bodenkörper [Literatur]
1	1401	2,24	11,56 (12,04)	32,83 (33,15)			NaClO ₃ + NaCl [74 - 76] Interpoliert
2	1435	2,37	11,11	23,85		10,02	NaClO ₃ + NaCl
3	1566	3,79	11,19	10,05		24,05	NaClO ₃ + NaCl
4	1711	5,85	10,25	1,06		34,81	NaClO ₃ + NaCl
5	1712	5,91	10,24	0,50		36,28	NaClO ₃ + NaCl
6	1724	5,98	10,17	0,12		37,50	NaClO ₃ + NaCl
7	1393	2,09	8,14 (8,18)		29,13 (29,03)		SrCl ₂ ·6H ₂ O + NaCl [158]
8	1403	2,12	8,66		28,11	2,77	SrCl ₂ ·6H ₂ O + NaCl
9	1415	2,30	8,78		27,39	5,49	SrCl ₂ ·6H ₂ O + NaCl
10	1422	2,54	8,35		25,51	8,62	SrCl ₂ ·6H ₂ O + NaCl
11	1475	2,84	7,15		19,35	17,26	SrCl ₂ ·6H ₂ O + NaCl
12	1541	3,12	6,89		15,63	21,13	SrCl ₂ ·6H ₂ O + NaCl
13	1569	3,42	7,16		13,09	26,00	SrCl ₂ ·6H ₂ O + NaCl
14	1748	4,42		21,91		44,84	Sr(ClO ₃) ₂ + NaClO ₃
15	1742	5,81	7,70		0,25	35,21	Sr(ClO ₃) ₂ + NaClO ₃
16	1702	4,70			19,46	32,31	Sr(ClO ₃) ₂ + SrCl ₂ ·6H ₂ O
17	1701	5,87	7,07		5,17	29,10	Sr(ClO ₃) ₂ + NaCl
18	1740	6,25	7,44		1,48	31,68	Sr(ClO ₃) ₂ + NaClO ₃ + NaCl
19	1609	4,42	6,44		13,34	25,69	Sr(ClO ₃) ₂ + SrCl ₂ ·6H ₂ O + NaCl

Tabelle 5.20: Löslichkeiten, Dichten, Viskositäten und Bodenkörperparagenesen im reziproken Salzpaar $\text{SrCl}_2 + 2\text{NaClO}_3 = \text{Sr}(\text{ClO}_3)_2 + 2\text{NaCl}/\text{H}_2\text{O}$ bei 50°C

Nr.	Dichte [kg/m ³]	Viskosität [c.St.]	NaCl [Masse-%]	NaClO ₃ [Masse-%]	SrCl ₂ [Masse-%]	Sr(ClO ₃) ₂ [Masse-%]	Bodenkörper [Literatur]
1	1470	1,61	8,31 (8,36)	44,90 (44,83)			NaClO ₃ + NaCl [75]
2	1597	2,12	8,14	19,05		24,39	NaClO ₃ + NaCl
3	1693	3,60	7,85	11,71		36,83	NaClO ₃ + NaCl
4	1707	3,65	7,78	11,19		36,42	NaClO ₃ + NaCl
5	1736	4,57	7,58	4,50		44,20	NaClO ₃ + NaCl
6	1752	4,76	7,46	4,37		46,08	NaClO ₃ + NaCl
7	1755	5,31	7,46	4,14		45,95	NaClO ₃ + NaCl
8	1759	5,30	7,43	3,65		46,60	NaClO ₃ + NaCl
9	1782	5,54	7,37	2,72		46,85	NaClO ₃ + NaCl
10	1492	1,84	4,07 (3,9)		39,03 (39,3)		SrCl ₂ .6H ₂ O + NaCl [157]
11	1510	2,46	3,37		29,30	8,43	SrCl ₂ .6H ₂ O + NaCl
12	1538	2,53	3,57		27,95	9,75	SrCl ₂ .6H ₂ O + NaCl
13	1570	2,69	3,76		24,99	14,18	SrCl ₂ .6H ₂ O + NaCl
14	1643	3,42	2,83		15,63	26,96	SrCl ₂ .6H ₂ O + NaCl
15	1656	3,55	2,65		13,59	30,58	SrCl ₂ .6H ₂ O + NaCl
16	1670	3,58	2,55		13,43	30,56	SrCl ₂ .6H ₂ O + NaCl
17	1679	3,58	3,20		12,33	32,17	SrCl ₂ .6H ₂ O + NaCl
18	1679	3,63	2,99		12,51	32,22	SrCl ₂ .6H ₂ O + NaCl
19	1807	4,18		15,66		50,41	Sr(ClO ₃) ₂ + NaClO ₃
20	1787	4,47			14,75	33,28	Sr(ClO ₃) ₂ + SrCl ₂ .6H ₂ O
21	1805	5,66	7,09		0,19	49,45	Sr(ClO ₃) ₂ + NaClO ₃ + NaCl
22	1687	4,15	2,94		12,45	33,57	Sr(ClO ₃) ₂ + SrCl ₂ .6H ₂ O + NaCl

Tabelle 5.21: Löslichkeiten, Dichten, Viskositäten und Bodenkörperparagenesen im reziproken Salzpaar $\text{SrCl}_2 + 2\text{NaClO}_3 = \text{Sr}(\text{ClO}_3)_2 + 2\text{NaCl}/\text{H}_2\text{O}$ bei 75°C

Nr.	Dichte [kg/m ³]	Viskosität [c.St.]	NaCl [Masse-%]	NaClO ₃ [Masse-%]	SrCl ₂ [Masse-%]	Sr(ClO ₃) ₂ [Masse-%]	Bodenkörper [Literatur]
1	1524	1,33	4,64 (5,23)	56,89 (57,03)			NaClO ₃ + NaCl [74 – 76] Interpoliert
2	1720	3,04	5,95	21,39		36,56	NaClO ₃ + NaCl
3	1741	3,44	5,88	16,57		41,45	NaClO ₃ + NaCl
4	1753	3,49	5,83	13,37		44,64	NaClO ₃ + NaCl
5	1786	3,51	5,71	10,35		47,04	NaClO ₃ + NaCl
6	1506	1,51	2,45 (3,15)		46,16 (45,40)		SrCl ₂ ·2H ₂ O + NaCl [157] Interpoliert
7	1705	3,41	1,53		15,59	31,02	SrCl ₂ ·2H ₂ O + NaCl
8	1710	3,50	1,84		15,39	32,73	SrCl ₂ ·2H ₂ O + NaCl
9	1718	3,52	1,42		16,06	31,99	SrCl ₂ ·2H ₂ O + NaCl
10	1845	3,78		11,11		54,90	Sr(ClO ₃) ₂ + NaClO ₃
11	1842	4,13			10,76	34,61	Sr(ClO ₃) ₂ + SrCl ₂ ·2H ₂ O
12	1807	4,93	3,71		3,88	48,39	Sr(ClO ₃) ₂ + NaCl
13	1843	5,42	5,26		0,17	55,92	Sr(ClO ₃) ₂ + NaClO ₃ + NaCl
14	1755	3,97	1,18		10,55	38,02	Sr(ClO ₃) ₂ + SrCl ₂ ·2H ₂ O + NaCl

Im Bild 5.23 sind die Daten aus den Tabellen 5.19 bis 5.21 graphisch dargestellt.

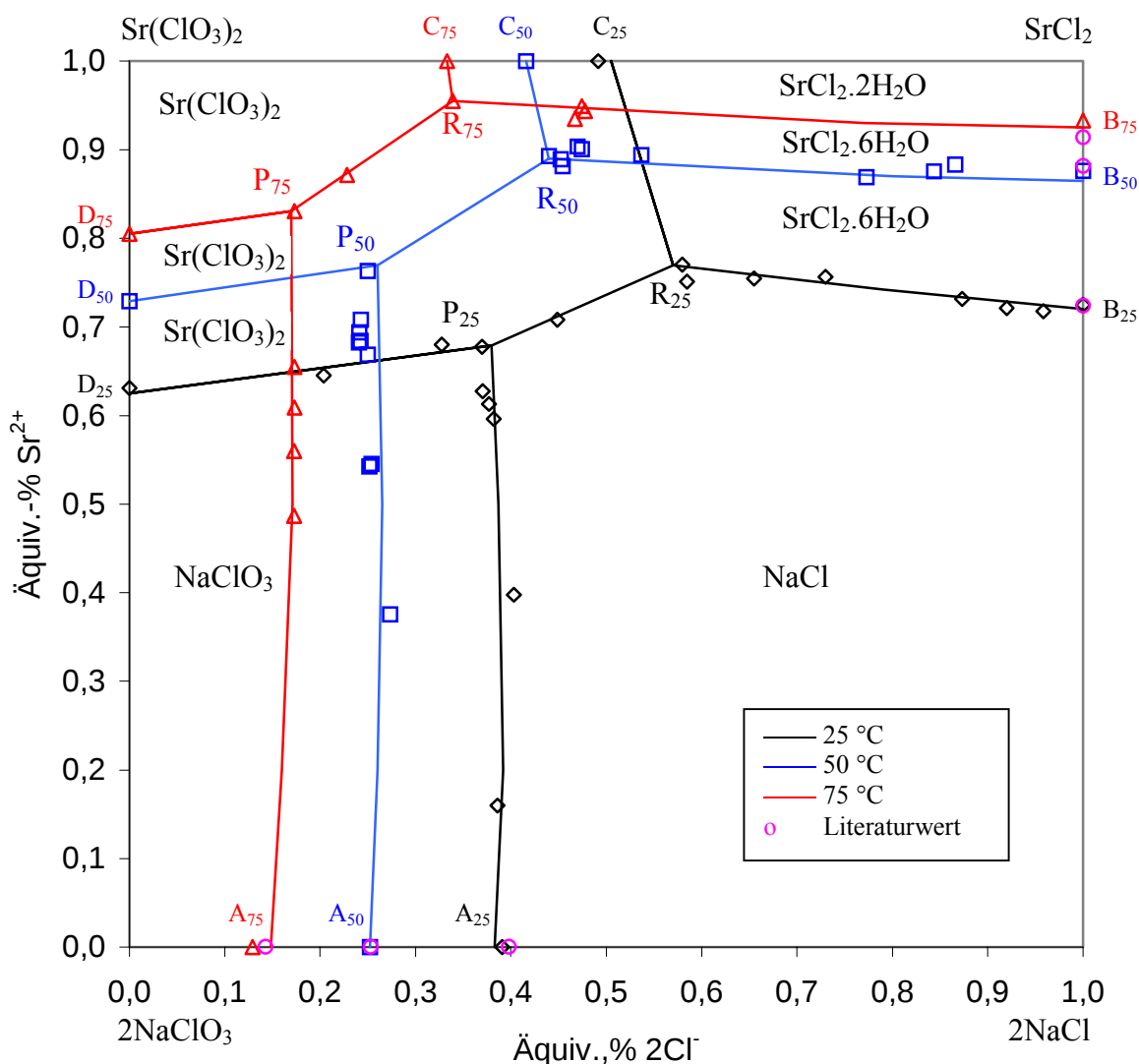


Bild 5.23: Gleichgewichte im System $\text{SrCl}_2 + 2\text{NaClO}_3 = \text{Sr}(\text{ClO}_3)_2 + 2\text{NaCl}/\text{H}_2\text{O}$ bei 25°C, 50°C und 75 °C

Aus der Sicht der Bodenkörper unterscheiden sich die drei Isothermen des Systems $\text{SrCl}_2 + 2\text{NaClO}_3 = \text{Sr}(\text{ClO}_3)_2 + 2\text{NaCl}/\text{H}_2\text{O}$ bei 25°C, 50°C und 75°C nur bei den Strontiumchloridhydraten: Bei 25°C und 50°C ist $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ stabiler Bodenkörper, bei 75°C das $\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Das Salzpaar $\text{Sr}(\text{ClO}_3)_2$ -NaCl ist bei allen drei Temperaturen das stabile Salzpaar. Bei 25°C und 50°C befindet es sich noch deutlich im Übergangsintervall. Erst bei 75°C schneidet die Diagonale NaCl-Ecke - $\text{Sr}(\text{ClO}_3)_2$ -Ecke den Dreisalzpunkt $\text{Sr}(\text{ClO}_3)_2$ -NaClO₃-NaCl.

Die Tabelle 5.22 enthält eine Aufstellung der Bodenkörper an den Zweisalzlinien des Systems $\text{SrCl}_2 + 2\text{NaClO}_3 = \text{Sr}(\text{ClO}_3)_2 + 2\text{NaCl}/\text{H}_2\text{O}$

Tabelle 5.22: Aufstellung der Bodenkörper an den Zweisalzlinien des Systems

$\text{SrCl}_2 + 2\text{NaClO}_3 = \text{Sr}(\text{ClO}_3)_2 + 2\text{NaCl}/\text{H}_2\text{O}$ bei 25°C, 50°C und 75°C

Zweisalzlinien	Temperatur [°C]	Bodenkörper
A ₂₅ - P ₂₅	25	NaCl + NaClO ₃
A ₅₀ - P ₅₀	50	NaCl + NaClO ₃
A ₇₅ - P ₇₅	75	NaCl + NaClO ₃
B ₂₅ - R ₂₅	25	NaCl + SrCl ₂ ·6H ₂ O
B ₅₀ - R ₅₀	50	NaCl + SrCl ₂ ·6H ₂ O
B ₇₅ - R ₇₅	75	NaCl + SrCl ₂ ·2H ₂ O
C ₂₅ - R ₂₅	25	SrCl ₂ ·6H ₂ O + Sr(ClO ₃) ₂
C ₅₀ - R ₅₀	50	SrCl ₂ ·6H ₂ O + Sr(ClO ₃) ₂
C ₇₅ - R ₇₅	75	SrCl ₂ ·2H ₂ O + Sr(ClO ₃) ₂
D ₂₅ - P ₂₅	25	NaClO ₃ + Sr(ClO ₃) ₂
D ₅₀ - P ₅₀	50	NaClO ₃ + Sr(ClO ₃) ₂
D ₇₅ - P ₇₅	75	NaClO ₃ + Sr(ClO ₃) ₂
P ₂₅ - R ₂₅	25	NaCl + Sr(ClO ₃) ₂
P ₅₀ - R ₅₀	50	NaCl + Sr(ClO ₃) ₂
P ₇₅ - R ₇₅	75	NaCl + Sr(ClO ₃) ₂

Auf eine Tabelle mit den Bodenkörperparagenesen an den isotherm invarianten Dreisalzpunkten wird in diesem Fall verzichtet, da sie leicht aus dem Bild 5.23 zu entnehmen sind. Die Konzentrationsverläufe an den Dreisalzparagenesen P und R sind in den Bildern 5.24 und 5.25 dargestellt.

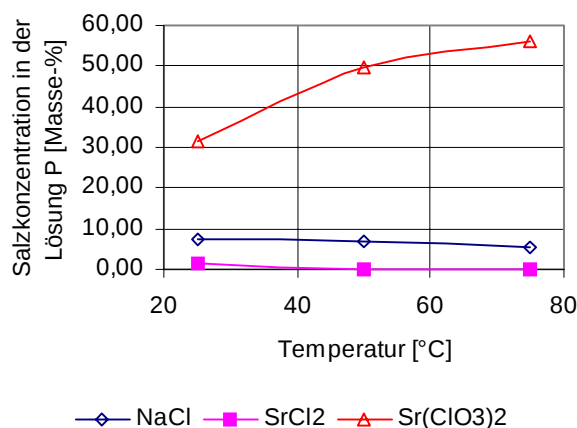


Bild 5.24: Löslichkeiten an den Dreisalzparagenesen NaCl-NaClO₃-Sr(ClO₃)₂ (Lösung P) des Systems $\text{SrCl}_2 + 2\text{NaClO}_3 = \text{Sr}(\text{ClO}_3)_2 + 2\text{NaCl}/\text{H}_2\text{O}$ bei 25°C, 50°C und 75°C

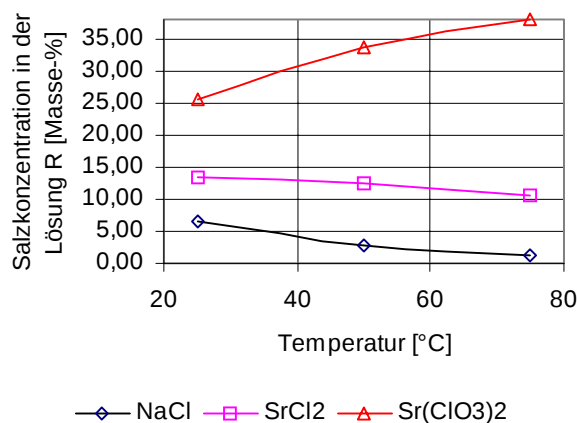


Bild 5.25: Löslichkeiten an den Dreisalzparagenesen NaCl - SrCl₂.xH₂O - Sr(ClO₃)₂ (Lösung R) des Systems $\text{SrCl}_2 + 2\text{NaClO}_3 = \text{Sr}(\text{ClO}_3)_2 + 2\text{NaCl}/\text{H}_2\text{O}$ bei 25°C, 50°C und 75°C

An den Dreisalzpunkten P und R des Systems $\text{SrCl}_2 + 2\text{NaClO}_3 = \text{Sr}(\text{ClO}_3)_2 + 2\text{NaCl}/\text{H}_2\text{O}$ treten mit steigender Temperatur die erwarteten Effekte auf: Anstieg der Chloratlöslichkeiten und Abfall der Chloridlöslichkeiten.

Auch die Dichten und Viskositäten zeigen in Abhängigkeit von der Temperatur das erwartete Verhalten: Anstieg der Dichtewerte und Abfall der Viskositätswerte (Bilder 5.26 und 5.27).

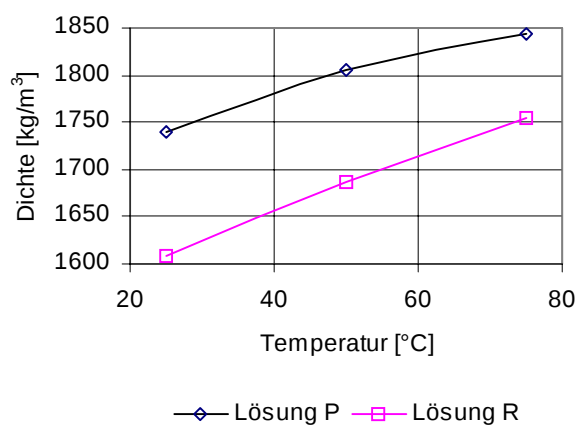


Bild 5.26: Verlauf der Dichtewerte an den Dreisalzparagenesen P und R des Systems

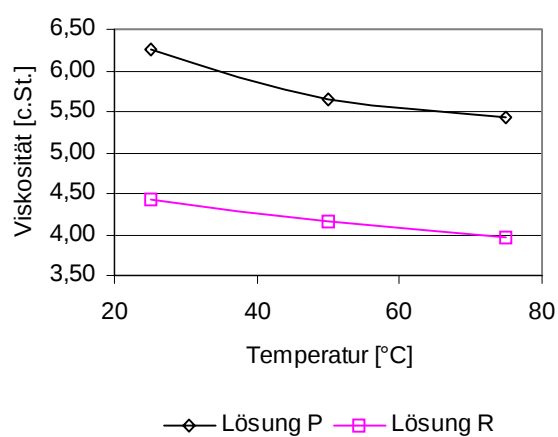
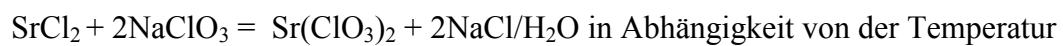
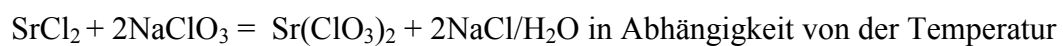


Bild 5.27: Verlauf der Viskositätswerte an den Dreisalzparagenesen P und R des Systems



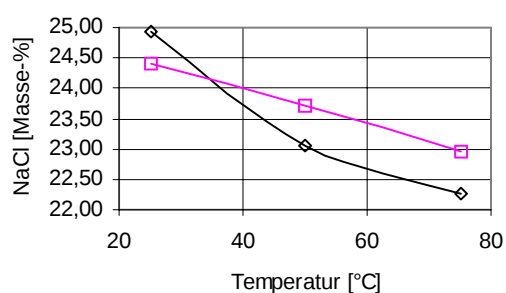
5.4 Zusammenstellung und Diskussion der experimentellen Ergebnisse des Systems



5.4.1 Randsysteme

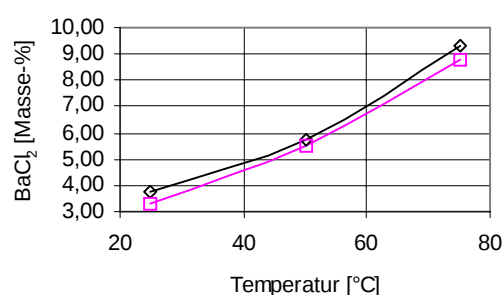
Die Gleichgewichtskonzentrationen sowie die Dichten und Viskositäten an den isotherm invarianten Zweisalzparagenesen der ternären Systeme NaCl-BaCl₂-H₂O, BaCl₂-Ba(ClO₃)₂-H₂O und NaClO₃-Ba(ClO₃)₂-H₂O ist in den Bildern 5.28 bis 5.30 dargestellt. Die Bilder enthalten neben den eigenen Werten gegebenenfalls auch die Literaturwerte.

Das ternäre System NaCl-BaCl₂-H₂O



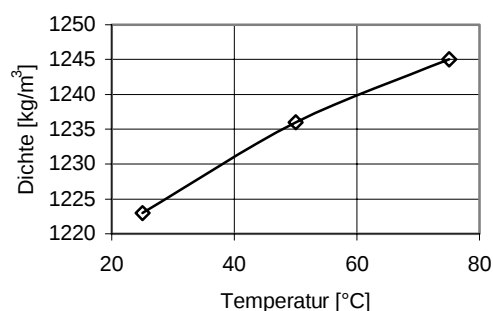
—◇— eigener Wert —□— Literatur [160]

Verlauf der NaCl-Konzentrationen
am Zweisalzpunkt NaCl - BaCl₂·2H₂O



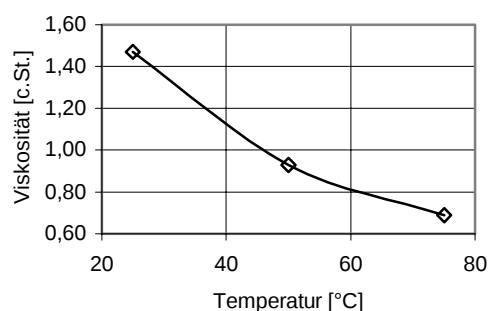
—◇— eigener Wert —□— Literatur [160]

Verlauf der BaCl₂-Konzentrationen
am Zweisalzpunkt NaCl - BaCl₂·2H₂O



Dichteverlauf

am Zweisalzpunkt NaCl - BaCl₂·2H₂O



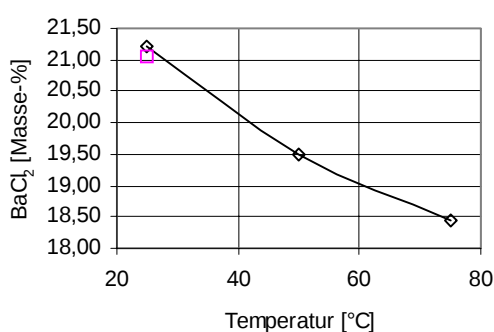
Viskositätsverlauf

am Zweisalzpunkt NaCl - BaCl₂·2H₂O

Bild 5.28: NaCl- und BaCl₂-Konzentrationen sowie Dichten und Viskositäten an den Zweisalzparagenesen NaCl-BaCl₂·2H₂O des Systems NaCl-BaCl₂-H₂O bei 25°C, 50°C und 75 °C

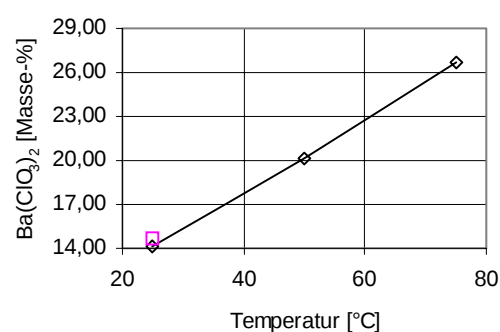
An den isotherm invarianten Zweisalzparagenesen des Systems $\text{NaCl-BaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ treten bei 25°C , 50°C und 75°C nur die Bodenkörper NaCl und $\text{BaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ auf. Die eigenen Daten stimmen mit den Literaturdaten recht gut überein. Einem schwachen Abfall der NaCl -Sättigungskonzentrationen mit steigender Temperatur steht ein deutlicher Anstieg der BaCl_2 -Sättigungskonzentrationen gegenüber. Daraus resultiert eine schwache Zunahme der Gesamtsalzgehalte mit steigender Temperatur. Als Folge davon steigen die Dichten an den Zweisalzparagenesen mit der Temperatur. Bei den Viskositäten überwiegt der Temperatureinfluss, die Viskositäten fallen mit steigender Temperatur.

Das ternäre System $\text{BaCl}_2\text{-Ba}(\text{ClO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$



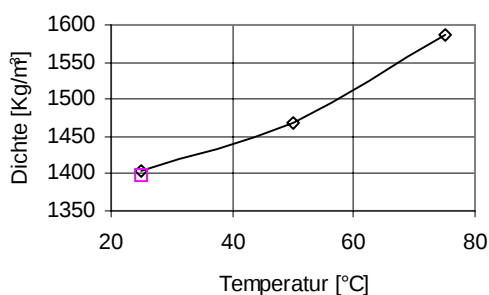
—◇— eigener Wert □ Literatur [122]

Verlauf der BaCl_2 -Konzentrationen am
Zweisalzpunkt $\text{BaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O-Ba}(\text{ClO}_3)_2\cdot \text{H}_2\text{O}$



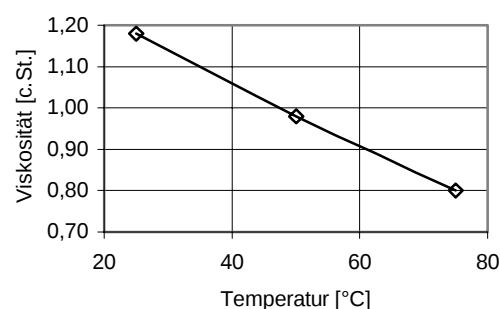
—◇— eigener Wert □ Literatur [122]

Verlauf der $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$ -Konzentrationen am
Zweisalzpunkt $\text{BaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O-Ba}(\text{ClO}_3)_2\cdot \text{H}_2\text{O}$



—◇— eigener Wert □ Literatur [124]

Dichteverlauf am Zweisalzpunkt
 $\text{BaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{Ba}(\text{ClO}_3)_2\cdot \text{H}_2\text{O}$

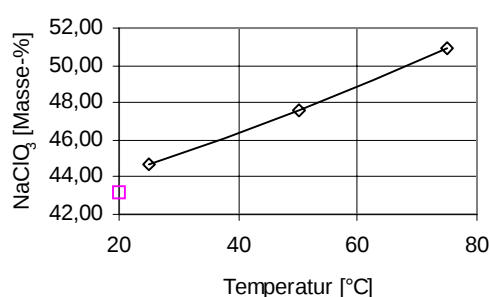


Viskositätsverlauf am Zweisalzpunkt
 $\text{BaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{Ba}(\text{ClO}_3)_2\cdot \text{H}_2\text{O}$

Bild 5.29: BaCl_2 - und $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$ -Konzentrationen sowie Dichten und Viskositäten an den Zweisalzparagenesen $\text{BaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{Ba}(\text{ClO}_3)_2\cdot \text{H}_2\text{O}$ des Systems $\text{BaCl}_2\text{-Ba}(\text{ClO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ bei 25°C , 50°C und 75°C

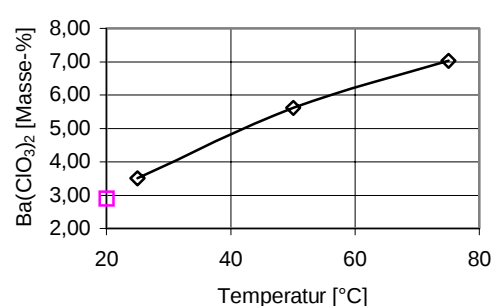
Auch an den Zweisalzparagenesen des Systems $\text{BaCl}_2\text{-Ba}(\text{ClO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ treten bei 25°C, 50°C und 75°C nur zwei Salze auf: $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Der Literaturwert bei 25°C befindet sich mit den eigenen Werten in guter Übereinstimmung. An der Zweisalzparagenese stehen mit steigender Temperatur schwache Abfälle bei den BaCl_2 -Konzentrationen deutliche Zunahme bei den $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$ -Konzentrationen gegenüber. Das führt zu einer doch deutlichen Zunahme bei den Gesamtsalzgehalten an den Zweisalzparagenesen. Bei den Dichten resultiert daraus der erwartete Anstieg mit der Temperatur. Die Viskositäten fallen jedoch trotzdem mit der Temperatur.

Das ternäre System $\text{NaClO}_3\text{-Ba}(\text{ClO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$



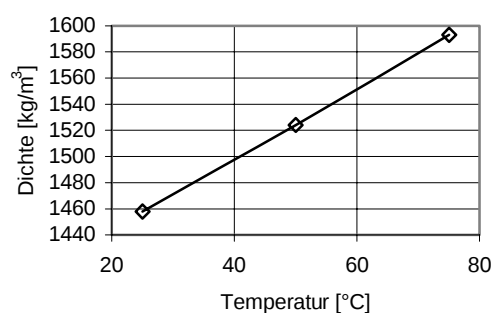
—◇— eigener Wert □ Literatur [121]

Verlauf der NaClO_3 -Konzentrationen am
Zweisalzpunkt $\text{NaClO}_3\text{-Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$



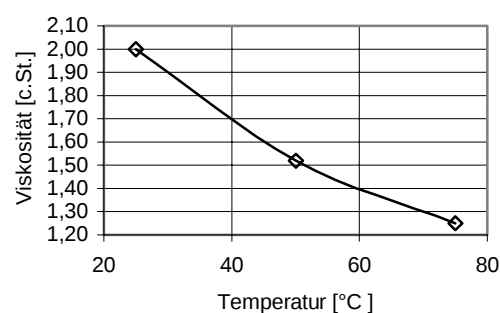
—◇— eigener Wert □ Literatur [121]

Verlauf der $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$ -Konzentrationen am
Zweisalzpunkt $\text{NaClO}_3\text{-Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$



Dichteverlauf am Zweisalzpunkt

$\text{NaClO}_3 - \text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$



Viskositätsverlauf am Zweisalzpunkt

$\text{NaClO}_3 - \text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Bild 5.30: NaClO_3 - und $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$ -Konzentrationen sowie Dichten und Viskositäten an den Zweisalzparagenesen $\text{NaClO}_3 - \text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ des Systems $\text{NaClO}_3\text{-Ba}(\text{ClO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ bei 25°C, 50°C und 75 °C

Wie schon aus den Verhältnissen in den Systemen $\text{NaCl-NaClO}_3\text{-H}_2\text{O}$ und $\text{BaCl}_2\text{-Ba(ClO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ zu erwarten war, treten an den isotherm invarianten Zweisalzparagenesen des Systems $\text{NaClO}_3\text{-Ba(ClO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ nur die Bodenkörper NaClO_3 und $\text{Ba(ClO}_3)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ auf. An den Zweisalzparagenesen steigen mit der Temperatur sowohl die NaClO_3 - als auch die $\text{Ba(ClO}_3)_2$ -Konzentrationen. Das führt zu einem Anstieg bei den Gesamtsalzgehalten um knapp 10 Masse-% im Temperaturbereich von 25°C bis 75°C . Dadurch steigen wie erwartet die Dichten. Trotzdem kommt es durch den Temperatureinfluss zu einem Absinken bei den Viskositäten.

5.4.2 Das reziproken Salzpaar $\text{BaCl}_2 + 2\text{NaClO}_3 = \text{Ba(ClO}_3)_2 + 2\text{NaCl/H}_2\text{O}$

Die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Löslichkeiten, Dichten, Viskositäten und Bodenkörperparagenesen sind in den Tabellen 5.23 bis 5.25 zusammengestellt. Die Angabe der Konzentrationen erfolgt in Masse-%. Bei Werten in Klammern handelt es sich um Literaturwerte.

Tabelle 5.23: Löslichkeiten, Dichten, Viskositäten und Bodenkörperparagenesen im reziproken Salzpaar $\text{BaCl}_2 + 2\text{NaClO}_3 = \text{Ba(ClO}_3)_2 + 2\text{NaCl/H}_2\text{O}$ bei 25°C

Nr.	Dichte [kg/m ³]	Viskosität [c.St.]	NaCl [Masse-%]	NaClO ₃ [Masse-%]	BaCl ₂ [Masse-%]	Ba(ClO ₃) ₂ [Masse-%]	Bodenkörper [Literatur]
1	1458	2,00		44,73		3,51	$\text{NaClO}_3 + \text{Ba(ClO}_3)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$
2	1438	2,10	5,07	36,34		2,71	$\text{NaClO}_3 + \text{Ba(ClO}_3)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$
3	1429	2,15	7,98	32,42		3,49	$\text{NaClO}_3 + \text{Ba(ClO}_3)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$
4	1401	2,24	11,56 (12,04)	32,83 (33,15)			$\text{NaClO}_3 + \text{NaCl}$ [74 - 76] Interpoliert
5	1418	2,31	10,44	31,4		2,75	$\text{NaClO}_3 + \text{NaCl}$
6	1421	2,30	10,89	30,66		3,68	$\text{NaClO}_3 + \text{NaCl}$
7	1414	2,21	10,94	28,46		4,31	$\text{Ba(ClO}_3)_2\cdot\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$
8	1386	2,04	13,11	22,28		5,80	$\text{Ba(ClO}_3)_2\cdot\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$
9	1368	1,81	15,00	16,06		8,12	$\text{Ba(ClO}_3)_2\cdot\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$
10	1223	1,47	24,92 (24,40)		3,75 (3,30)		$\text{BaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$ [160] Interpoliert
11	1280	1,61	17,66	8,98	4,88		$\text{BaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$
12	1336	1,64	13,89	16,83	5,3		$\text{BaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$

Fortsetzung Tabelle 5.23

Nr.	Dichte [kg/m ³]	Viskosität [c.St.]	NaCl [Masse-%]	NaClO ₃ [Masse-%]	BaCl ₂ [Masse-%]	Ba(ClO ₃) ₂ [Masse-%]	Bodenkörper [Literatur]
13	1405 (1398)	1,18			21,20 (21,06)	14,07 (14,73)	Ba(ClO ₃) ₂ ·H ₂ O + BaCl ₂ ·2H ₂ O [122]
14	1376	1,24		7,23	20,03	5,24	Ba(ClO ₃) ₂ ·H ₂ O + BaCl ₂ ·2H ₂ O
15	1335	1,48		5,00	12,98	15,87	Ba(ClO ₃) ₂ ·H ₂ O + BaCl ₂ ·2H ₂ O
16	1423	2,32	10,79	30,18		4,06	NaClO ₃ + Ba(ClO ₃) ₂ ·H ₂ O + NaCl
17	1353	1,66	14,46	12,66		9,90	Ba(ClO ₃) ₂ ·H ₂ O + BaCl ₂ ·2H ₂ O + NaCl

Tabelle 5.24: Löslichkeiten, Dichten, Viskositäten und Bodenkörperparagenesen im
reziproken Salzpaar $\text{BaCl}_2 + 2\text{NaClO}_3 = \text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 + 2\text{NaCl}/\text{H}_2\text{O}$ bei 50°C

Nr.	Dichte [kg/m ³]	Viskosität [c.St.]	NaCl [Masse-%]	NaClO ₃ [Masse-%]	BaCl ₂ [Masse-%]	Ba(ClO ₃) ₂ [Masse-%]	Bodenkörper [Literatur]
1	1524	1,52		47,54		5,62	NaClO ₃ + Ba(ClO ₃) ₂ ·H ₂ O
2	1517	1,53	1,21	42,54		5,02	NaClO ₃ + Ba(ClO ₃) ₂ ·H ₂ O
3	1510	1,61	5,19	39,66		4,84	NaClO ₃ + Ba(ClO ₃) ₂ ·H ₂ O
4	1470	1,61	8,31 (8,36)	44,90 (44,83)			NaClO ₃ + NaCl [75]
5	1477	1,62	7,07	41,96	1,29		NaClO ₃ + NaCl,
6	1504	1,66	7,80	35,51		5,53	NaClO ₃ + NaCl
7	1504	1,68	7,54	36,46		6,07	NaClO ₃ + NaCl
8	1236	0,93	23,06 (23,7)		5,71 (5,5)		BaCl ₂ ·2H ₂ O + NaCl [160]
9	1241	0,93	21,06	0,97	5,71		BaCl ₂ ·2H ₂ O + NaCl
10	1260	0,95	18,80	5,08	6,29		BaCl ₂ ·2H ₂ O + NaCl
11	1293	1,00	16,77	9,59	6,28		BaCl ₂ ·2H ₂ O + NaCl
12	1349	1,09	13,10	16,61	7,26		BaCl ₂ ·2H ₂ O + NaCl
13	1469	0,98			19,51	20,18	Ba(ClO ₃) ₂ ·H ₂ O + BaCl ₂ ·2H ₂ O
14	1423	1,02	10,96	2,19		22,45	Ba(ClO ₃) ₂ ·H ₂ O + BaCl ₂ ·2H ₂ O
15	1445	0,94		6,35	18,01	10,15	Ba(ClO ₃) ₂ ·H ₂ O + BaCl ₂ ·2H ₂ O
16	1475	1,52	7,18	26,66		7,59	Ba(ClO ₃) ₂ ·H ₂ O + NaCl
17	1448	1,38	11,20	25,42		9,46	Ba(ClO ₃) ₂ ·H ₂ O + NaCl

Fortsetzung Tabelle 5.24

Nr.	Dichte [kg/m ³]	Viskosität [c.St.]	NaCl [Masse-%]	NaClO ₃ [Masse-%]	BaCl ₂ [Masse-%]	Ba(ClO ₃) ₂ [Masse-%]	Bodenkörper [Literatur]
18	1436	1,22	10,56	17,76		11,25	Ba(ClO ₃) ₂ ·H ₂ O + NaCl
19	1499	1,68	7,08	36,72		6,63	NaClO ₃ + Ba(ClO ₃) ₂ ·H ₂ O + NaCl
20	1421	1,26	13,10	13,22		15,78	Ba(ClO ₃) ₂ ·H ₂ O + BaCl ₂ ·2H ₂ O + NaCl

Tabelle 5.25: Löslichkeiten, Dichten, Viskositäten und Bodenkörperparagenesen im reziproken Salzpaar $\text{BaCl}_2 + 2\text{NaClO}_3 = \text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 + 2\text{NaCl}/\text{H}_2\text{O}$ bei 75°C

Nr.	Dichte [kg/m ³]	Viskosität [c.St.]	NaCl [Masse-%]	NaClO ₃ [Masse-%]	BaCl ₂ [Masse-%]	Ba(ClO ₃) ₂ [Masse-%]	Bodenkörper [Literatur]
1	1593	1,25		50,97		7,02	NaClO ₃ + Ba(ClO ₃) ₂ ·H ₂ O
2	1584	1,25	1,98	45,90		7,93	NaClO ₃ + Ba(ClO ₃) ₂ ·H ₂ O
3	1590	1,26	3,70	44,71		8,04	NaClO ₃ + Ba(ClO ₃) ₂ ·H ₂ O
4	1579	1,28	5,42	46,80		8,33	NaClO ₃ + Ba(ClO ₃) ₂ ·H ₂ O
5	1524	1,33	4,64 (5,23)	56,89 (57,03)			NaClO ₃ +NaCl [74 - 76] Interpoliert
6	1544	1,32	5,40	52,25		2,37	NaClO ₃ + NaCl
7	1575	1,33	5,61	42,89		8,36	Ba(ClO ₃) ₂ ·H ₂ O + NaCl
8	1538	1,13	6,04	13,82		11,35	Ba(ClO ₃) ₂ ·H ₂ O + NaCl
9	1245	0,69	22,25 (22,95)		9,29 (8,75)		BaCl ₂ ·2H ₂ O + NaCl [160] Interpoliert
10	1294	0,73	16,76	7,07	9,66		BaCl ₂ ·2H ₂ O + NaCl
11	1334	0,76	14,12	13,32	10,07		BaCl ₂ ·2H ₂ O + NaCl
12	1518	1,05	3,97	30,71	14,40		BaCl ₂ ·2H ₂ O + NaCl
13	1586	0,80			18,43	26,63	Ba(ClO ₃) ₂ ·H ₂ O + BaCl ₂ ·2H ₂ O
14	1555	0,81		8,01	19,58	18,68	Ba(ClO ₃) ₂ ·H ₂ O + BaCl ₂ ·2H ₂ O
15	1514	0,88		23,45	20,11	3,8	Ba(ClO ₃) ₂ ·H ₂ O + BaCl ₂ ·2H ₂ O
16	1574	1,27	5,29	41,95		9,28	NaClO ₃ + Ba(ClO ₃) ₂ ·H ₂ O + NaCl
17	1517	1,04	11,62	13,45		22,57	Ba(ClO ₃) ₂ ·H ₂ O + BaCl ₂ ·2H ₂ O + NaCl

Im Bild 5.31 sind die Daten aus den Tabellen 5.23 bis 5.25 graphisch dargestellt.

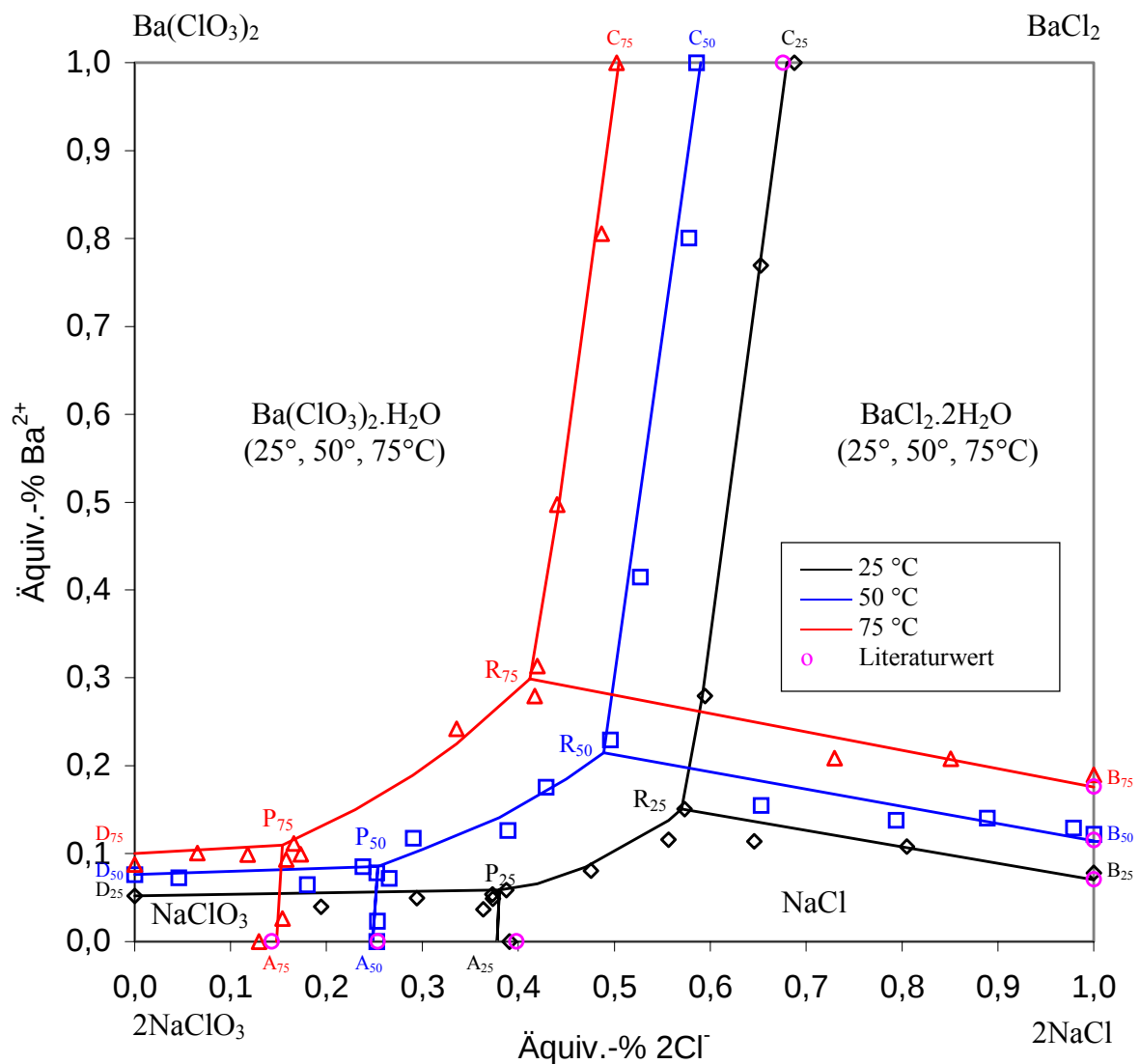


Bild 5.31: Gleichgewichte im System $\text{BaCl}_2 + 2\text{NaClO}_3 = \text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 + 2\text{NaCl}/\text{H}_2\text{O}$ bei 25°C, 50°C und 75°C

Das System $\text{BaCl}_2 + 2\text{NaClO}_3 = \text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 + 2\text{NaCl}/\text{H}_2\text{O}$ unterscheidet sich doch erheblich von den anderen drei Systemen $\text{MgCl}_2 + 2\text{NaClO}_3 = \text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 + 2\text{NaCl}/\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 + 2\text{NaClO}_3 = \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 + 2\text{NaCl}/\text{H}_2\text{O}$ und $\text{SrCl}_2 + 2\text{NaClO}_3 = \text{Sr}(\text{ClO}_3)_2 + 2\text{NaCl}/\text{H}_2\text{O}$. Bei gleicher Anordnung der Erdalkalimetall- und Alkalimetallsalze im Gleichgewichtsdiagramm ist das Phasendiagramm wegen der geringen relativen Löslichkeiten der Bariumsalze in gewisser Weise spiegelbildlich gegenüber den anderen Phasendiagrammen. Auf der anderen Seite gibt es aber den auch deutliche Ähnlichkeiten. Das stabile Salzpaar ist wieder das

Salzpaar Erdalkalimetallchlorat-Natriumchlorid, in diesem Fall das Salzpaar Bariumchlorat-Natriumchlorid ($\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -NaCl). Auch in diesem Fall befindet sich das stabile Salzpaar noch im Übergangsintervall. Die Dreisalzparagenesen R mit den Salzen $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und NaCl sind inkongruent gesättigt, weil die R-Punkte außerhalb des Dreiecks $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$ -2NaCl- BaCl_2 liegen.

Die Tabelle 5.26 enthält eine Aufstellung der Bodenkörper an den isothermen Zweisalzparagenesen des Systems $\text{BaCl}_2 + 2\text{NaClO}_3 = \text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 + 2\text{NaCl}/\text{H}_2\text{O}$ bei 25°C, 50°C und 75°C.

Tabelle 5.26: Aufstellung der Bodenkörper an den Zweisalzparagenesen des Systems
 $\text{BaCl}_2 + 2\text{NaClO}_3 = \text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 + 2\text{NaCl}/\text{H}_2\text{O}$ bei 25°C, 50°C und 75°C

Linien	Temperatur [°C]	Bodenkörper
A ₂₅ - P ₂₅	25	NaCl + NaClO ₃
A ₅₀ - P ₅₀	50	NaCl + NaClO ₃
A ₇₅ - P ₇₅	75	NaCl + NaClO ₃
B ₂₅ - R ₂₅	25	NaCl + BaCl ₂ ·2H ₂ O
B ₅₀ - R ₅₀	50	NaCl + BaCl ₂ ·2H ₂ O
B ₇₅ - R ₇₅	75	NaCl + BaCl ₂ ·2H ₂ O
C ₂₅ - R ₂₅	25	BaCl ₂ ·2H ₂ O + Ba(ClO ₃) ₂ ·H ₂ O
C ₅₀ - R ₅₀	50	BaCl ₂ ·2H ₂ O + Ba(ClO ₃) ₂ ·H ₂ O
C ₇₅ - R ₇₅	75	BaCl ₂ ·2H ₂ O + Ba(ClO ₃) ₂ ·H ₂ O
D ₂₅ - P ₂₅	25	NaClO ₃ + Ba(ClO ₃) ₂ ·H ₂ O
D ₅₀ - P ₅₀	50	NaClO ₃ + Ba(ClO ₃) ₂ ·H ₂ O
D ₇₅ - P ₇₅	75	NaClO ₃ + Ba(ClO ₃) ₂ ·H ₂ O
P ₂₅ - R ₂₅	25	NaCl + Ba(ClO ₃) ₂ ·H ₂ O
P ₅₀ - R ₅₀	50	NaCl + Ba(ClO ₃) ₂ ·H ₂ O
P ₇₅ - R ₇₅	75	NaCl + Ba(ClO ₃) ₂ ·H ₂ O

Auf eine Tabelle mit einer Aufstellung der Bodenkörper an den isotherm invarianten Dreisalzparagenesen wird verzichtet, weil die Verhältnisse aus dem Bild 5.31 leicht zu entnehmen sind.

Die Löslichkeiten, Dichten und Viskositäten an den Dreisalzparagenesen des Systems $\text{BaCl}_2 + 2\text{NaClO}_3 = \text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 + 2\text{NaCl}/\text{H}_2\text{O}$ bei 25°C, 50°C und 75°C sind in den Bildern 5.32 bis 5.35 dargestellt.

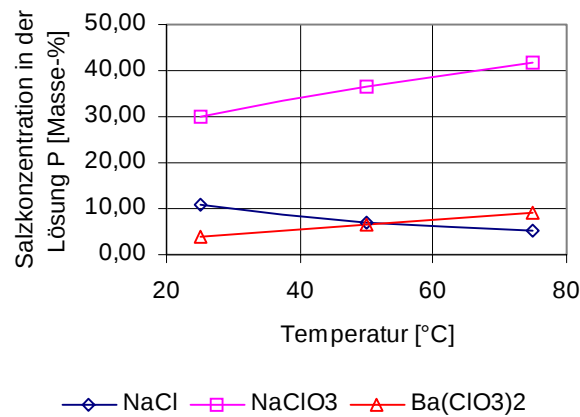


Bild 5.32: Löslichkeiten an den Dreisalzparagenesen $\text{NaCl-NaClO}_3\text{-Ba}(\text{ClO}_3)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ (Lösung P) des Systems $\text{BaCl}_2 + 2\text{NaClO}_3 = \text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 + 2\text{NaCl}/\text{H}_2\text{O}$ bei 25°C, 50°C und 75°C

An den Dreisalzparagenesen P stehen bei allen drei Temperaturen NaCl, NaClO_3 und $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ mit der Lösung im Gleichgewicht. Die NaClO_3 -Konzentrationen steigen an den Dreisalzparagenesen mit der Temperatur um über 10 Masse-%, während die $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$ -Konzentrationen nur um etwa 6 Masse-% steigen. Das führt zu einem Absinken bei den NaCl-Löslichkeiten.

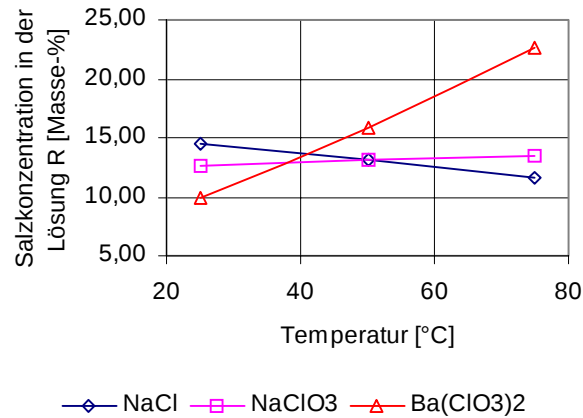


Bild 5.33: Löslichkeiten an den Dreisalzparagenesen NaCl - $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Lösung R) des Systems $\text{BaCl}_2 + 2\text{NaClO}_3 = \text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 + 2\text{NaCl}/\text{H}_2\text{O}$ bei 25°C, 50°C und 75°C

An den Dreisalzparagenesen R steigen nur die $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$ -Konzentrationen deutlich. Bei den NaCl - und NaClO_3 -Konzentrationen gibt es kaum Veränderungen.

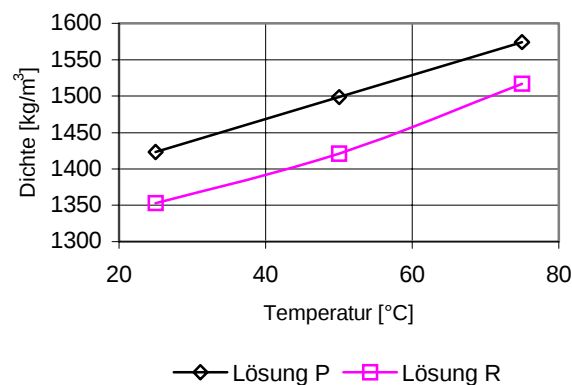


Bild 5.34: Verlauf der Dichtewerte an den Dreisalzparagenesen P und R des Systems $\text{BaCl}_2 + 2\text{NaClO}_3 = \text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 + 2\text{NaCl}/\text{H}_2\text{O}$ in Abhängigkeit von der Temperatur

Die Dichtewerte steigen sowohl an den Dreisalzparagenesen P als auch an den Dreisalzparagenesen R infolge der höheren Salzgehalte mit der Temperatur. Umgekehrt fallen die Viskositäten trotz der höheren Salzgehalten mit der Temperatur.

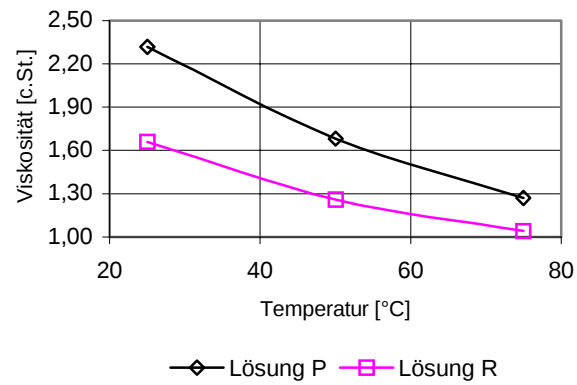


Bild 5.35: Verlauf der Viskositätswerte an den Dreisalzparagenesen P und R des Systems
 $\text{BaCl}_2 + 2\text{NaClO}_3 = \text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 + 2\text{NaCl}/\text{H}_2\text{O}$ in Abhängigkeit von der Temperatur

5.5 IR- und Ramanspektroskopische-Untersuchungen an Erdalkalimetallchlorat(hydrat)en

In der Literatur gibt es wenig IR- und Ramanspektroskopische-Untersuchungen an Erdalkalimetallchlorat(hydrat)en. Die IR- und Ramanspektren geben anhand charakteristischer Schwingungsfrequenzen Aufschluss über die Existenz des Chlorations und von Wasser als Kristallwasser. Die charakteristischen IR-Schwingungsfrequenzen von Kristallwasser in Erdalkalimetallchlorathydraten treten in der Region $1610\text{--}1635\text{ cm}^{-1}$ (Deformationsschwingung) und $3234\text{--}3580\text{ cm}^{-1}$ (Streckschwingung) auf. Die charakteristischen Schwingungsfrequenzen des Chlorations sind hier von Interesse. Sie sind in den Bildern 5.36 und 5.37 dargestellt.

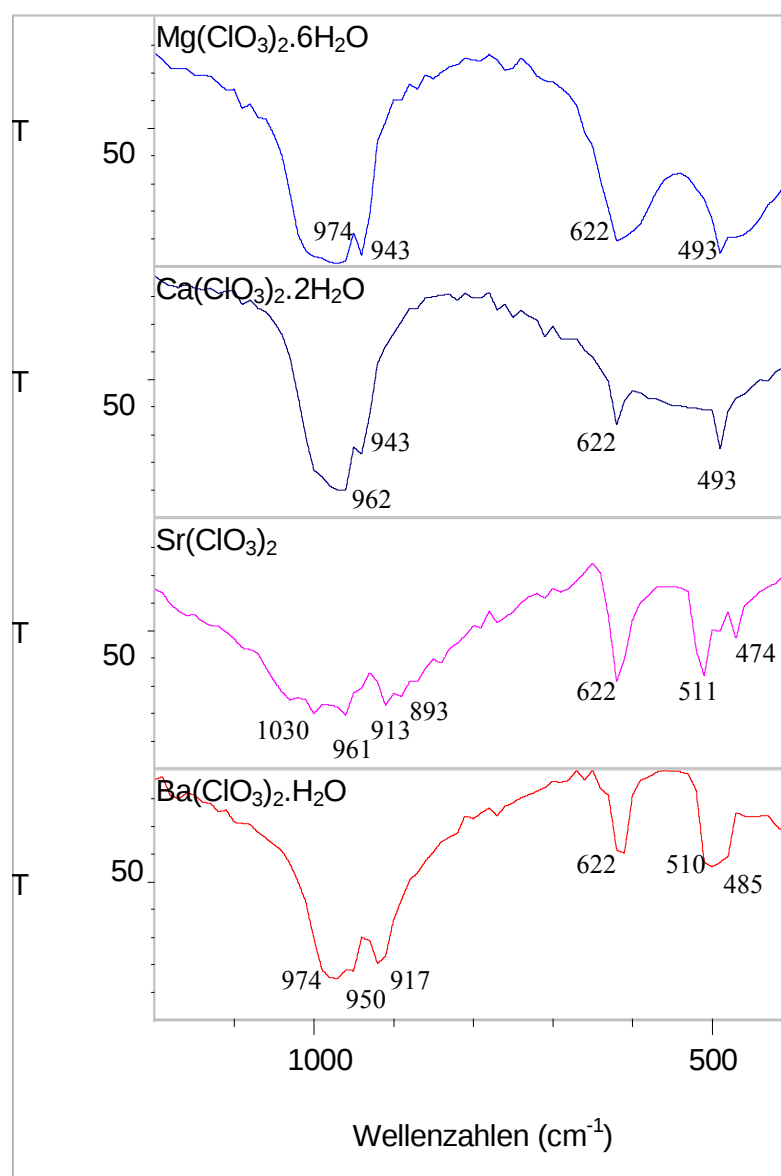


Bild 5.36: IR Spektren von $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}(\text{ClO}_3)_2$ und $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in fester Phase

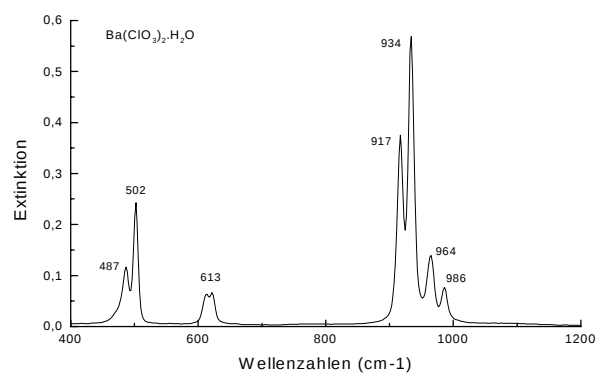
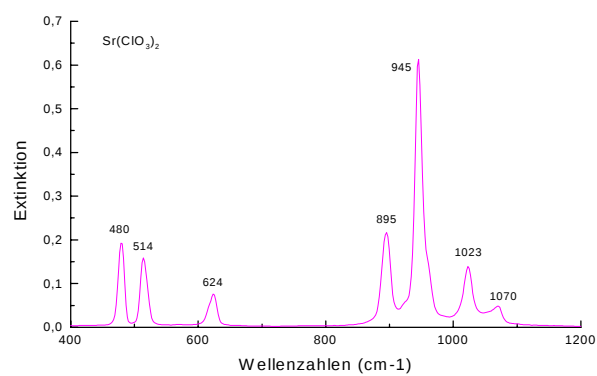
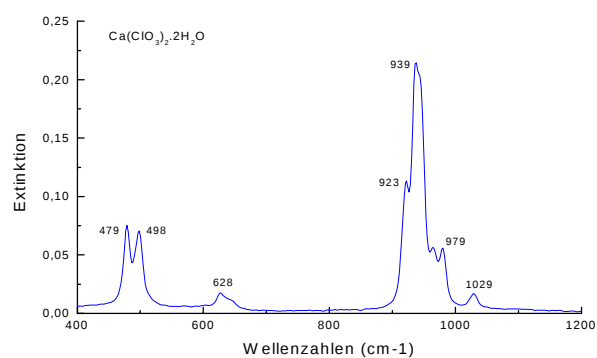
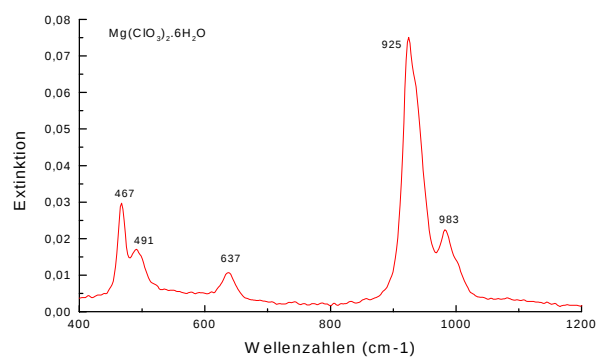


Bild 5.37: Raman Spektren von $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}(\text{ClO}_3)_2$ und $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in fester Phase

Die IR- und Ramanschwingungsfrequenzen von Erdalkalimetallchloraten in fester Phase sind in der Tabelle 5.27 zusammengestellt. Die Tabelle enthält sowohl eigene Werte als auch Literaturwerte.

Tabelle 5.27: IR- und Ramanschwingungsfrequenzen von Erdalkalimetallchloraten

Erdalkalimetallchlorat	Spektra	$\nu_1 (a_1)$ [cm ⁻¹]	$\nu_2 (a_1)$ [cm ⁻¹]	$\nu_3 (e)$ [cm ⁻¹]	$\nu_4 (e)$ [cm ⁻¹]	Literatur
Mg(ClO ₃) ₂ ·6H ₂ O	IR	943	622	974	493	
	Raman	925(100)	637(14,2)	983(29,9)	491(22,7) 467(39,5)	
Ca(ClO ₃) ₂ ·2H ₂ O	IR	943	622	962	493	
	Raman	939(100) 923(52,9)	628(8,2)	1029(7,9) 979(26,0)	498(33,0) 479(35,1)	
Sr(ClO ₃) ₂	IR	913	622	1031	511	
		893		961	474	
		951	618	1030	512	[169]
		909			478	
	Raman	912	624	1030	519	[170]
				954	476	
Ba(ClO ₃) ₂ ·H ₂ O	IR	945(100)	624(12,4)	1070(7,9)	514(25,9)	
		895(35,4)		1023(22,6)	480(31,2)	
		943(100)	623(12,3)	1070(8,0)	511(24,9)	[169]
		895(31,8)		1022(22,0)	479(32,5)	
	Raman	917	622	974	510	
				950	485	
	IR	917	618	975	508	[169]
				953	485	
	Raman	934(100)	613(11,2)	986(13,5)	502(42,7)	
		917(66,0)		964(24,4)	487(20,6)	
		932(100)	611(11,7)	984(14,1)	500(50,4)	[169]
		915(67,5)		962(25,0)	485(23,3)	

Anmerkung: Bei Werten in Klammern sind die Raman-Intensitäten relativ

IR- und Ramanschwingungsfrequenzen von $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sind in der Literatur nicht belegt. Im Vergleich mit der Literatur korrelieren die eigenen Werte für $\text{Sr}(\text{ClO}_3)_2$ und $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ gut.

Das Chloratanion, ClO_3^- hat C_{3v} Symmetrie in insgesamt vier Grundschnwingungen. Zwei symmetrische Grundschnwingungen zur Hauptsymmetrieachse des Moleküls (A_1) und zwei zweifach entartete (E), die aktiv IR und Raman sind.

Aus der Tabelle 5.27 ergibt sich, dass im IR-Spektrum die symmetrische Strecksschnwingung (ν_1) von ClO_3^- bei fester Phase Erdalkalimetallchlorat in der Region $893\text{-}951\text{ cm}^{-1}$ auftritt, die symmetrische Deformationsschnwingung (ν_2) in der Region $618\text{-}624\text{ cm}^{-1}$, die asymmetrische Strecksschnwingung (ν_3) in der Region $950\text{-}1031\text{ cm}^{-1}$ und die asymmetrische Deformationsschnwingung (ν_4) in der Region $474\text{-}519\text{ cm}^{-1}$. Es ist zu beobachten, dass die Erdalkalimetallkationen keinen großen Einfluß auf die IR-Schnwingungsfrequenz von ClO_3^- haben.

Im Raman-Spektrum tritt die stärkste Schnwingungsfrequenz in der Region $925\text{-}945\text{ cm}^{-1}$ auf. Diese Schnwingungsfrequenz ist die symmetrische Strecksschnwingung (ν_1) von ClO_3^- . Die schwache Schnwingungsfrequenz tritt in der Region $611\text{-}637\text{ cm}^{-1}$ auf, sie ist eine symmetrische Deformationsschnwingung (ν_2). Die asymmetrische Strecksschnwingung (ν_3) tritt in der Region $962\text{-}1070\text{ cm}^{-1}$ auf, die asymmetrische Deformationsschnwingung (ν_4) in der Region $467\text{-}514\text{ cm}^{-1}$.

Die Schnwingungsfrequenzen (ν_1 und ν_3) bei $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sind singlet und bei $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}(\text{ClO}_3)_2$ sowie $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ doublet. Das ist nur dadurch zu erklären, dass der Einbau von ClO_3^- in das Kristall die Schnwingungsfrequenzen (ν_1 und ν_3) stark beeinflusst. Als Vergleich: Raman-Schnwingungsfrequenzen von ClO_3^- in der Lösungsphase sind singlet, $\nu_1 = 932\text{ cm}^{-1}$, $\nu_2 = 613\text{ cm}^{-1}$, $\nu_3 = 982\text{ cm}^{-1}$ und $\nu_4 = 479\text{ cm}^{-1}$ [171]. Die Erdalkalimetallkationen haben ebenfalls keinen großen Einfluß auf die Raman-Schnwingungsfrequenz von ClO_3^- .

5.6 Thermoanalytische Untersuchungen (TG/DSC-Untersuchungen) an Erdalkalimetallchlorat(hydrat)en

In der Literatur sind nur vereinzelte thermoanalytische Untersuchungen an Erdalkalimetallchlorat(hydrat)en nachweisbar. So nahm Lutz DTA-Untersuchungen an $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ vor [172]. Thermoanalytische Aussagen geben Aufschluss über den Wassergehalt im Kristall und über ablaufende thermische Zersetzungen. Die Wasser-, Sauerstoff- und Chlorabgaben werden quantitativ durch den gravimetrischen Masseverlust (Δm) beschrieben. Die Kurvenverläufe aus den TG/DSC-Untersuchungen an $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}(\text{ClO}_3)_2$ und $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sind in den Bildern 5.38 bis 5.39 dargestellt. Damit sind gleichzeitig die wichtigsten Erdalkalimetallchlorat(hydrat)e aus den Systemen $\text{MCl}_2 + 2\text{NaClO}_3 = \text{M}(\text{ClO}_3)_2 + 2\text{NaCl}/\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$) bei 25°C , 50°C und 75°C berücksichtigt.

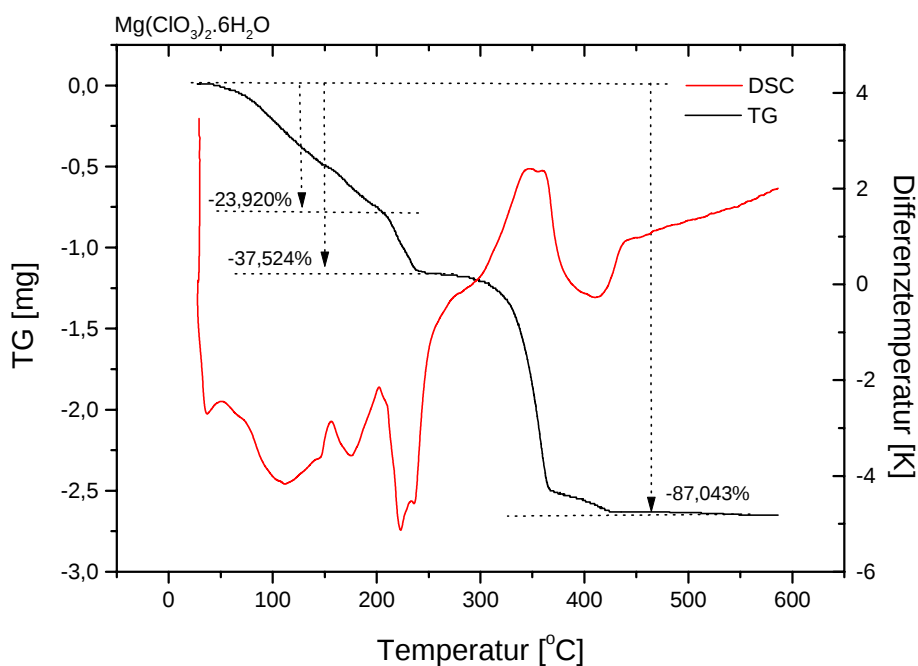
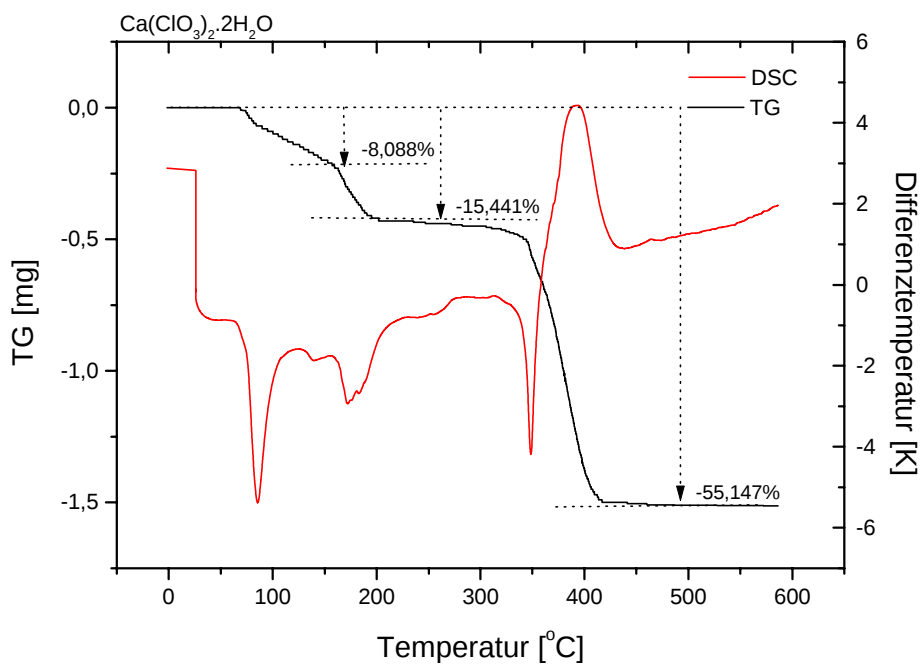
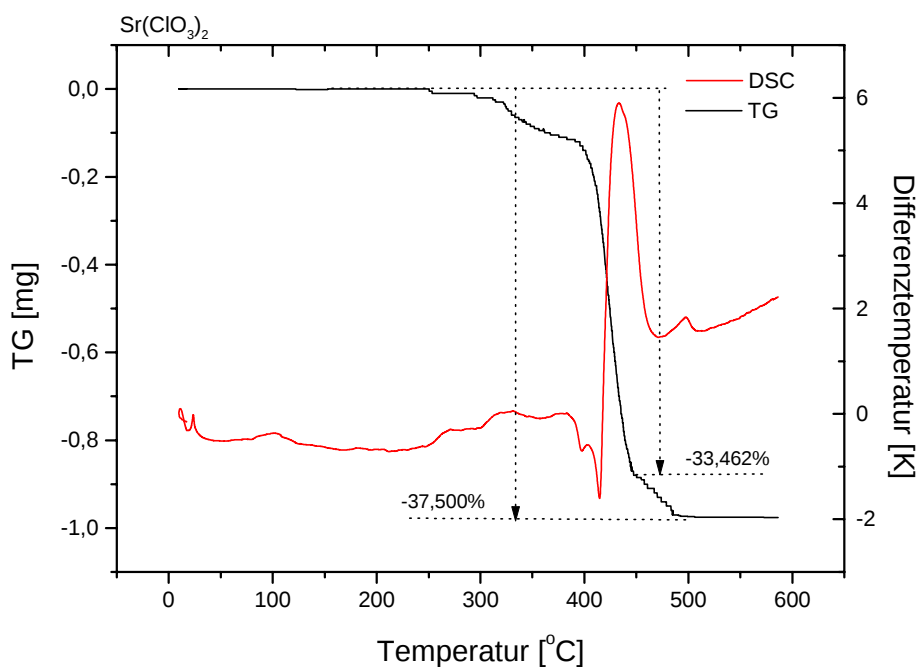


Bild 5.38: TG/DSC Kurvenverläufe von $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Bild 5.39: TG/DSC Kurvenverläufe von $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Bild 5.40: TG/DSC Kurvenverläufe von $\text{Sr}(\text{ClO}_3)_2$

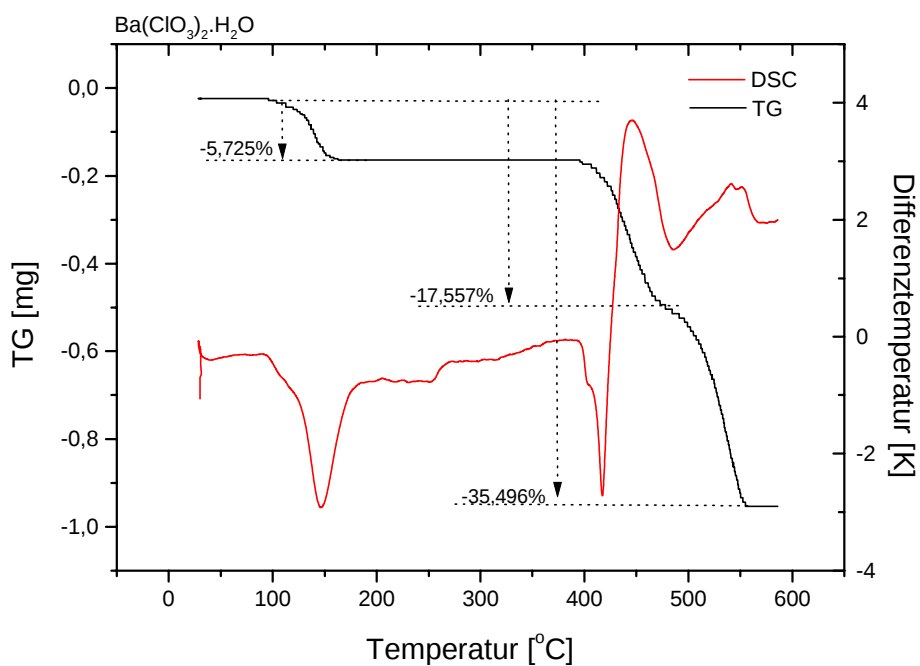


Bild 5.41: TG/DSC Kurvenverläufe von $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Bei der Bilanzierung der Wasser-, Sauerstoff- und Chlorstoffverluste wird zwischen den experimentell ermittelten Masseverlusten ($\Delta m_{\text{exp.}}$) und theoretischen Masseverlusten (Δm_{theo}) unterschieden. Der Unterschied zwischen beiden Masseverlusten wird als Δm_{unt} in % ausgewiesen. Eine Übersicht zu den thermogravimetrisch ermittelten Masseverlusten im Vergleich mit theoretischen Masseverlusten enthält Tabelle 5.28.

Tabelle 5.28: Vergleiche der theoretischen Masseverluste mit den experimentellen thermogravimetrisch Masseverlusten von Erdalkalimetallchlorat(hydrat)en

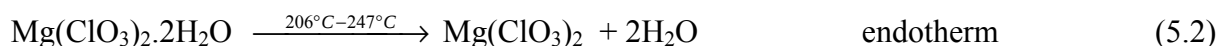
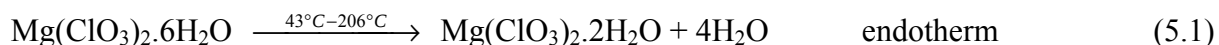
Erdalkalimetallchlorat	Theoretisch					Experimentell			Δm -Unterschied [$\Delta m_{\text{unt.}}$] [%]
	Mol Erdalkalimetall- chlorat	Verlust			$\Delta m_{\text{theo.}}$ [%]	Temperatur bis [°C]	$\Delta m_{\text{exp.}}$ [%]	Entalphi	
		H ₂ O [mol]	O ₂ [mol]	Cl ₂ [mol]					
Mg(ClO ₃) ₂ ·6H ₂ O	1	4			-24,076	206	-23,920	+	0,156
	1	6			-36,114	247	-37,542	+	1,428
	2	12	5	2	-86,531	424	-87,043	-	0,512
Ca(ClO ₃) ₂ ·2H ₂ O	1	1			-7,413	152	-8,088	+	0,675
	1	2			-14,827	202	-15,441	+	0,614
	1	2	3		-54,330	417	-55,147	-	0,817
Sr(ClO ₃) ₂	11		29		-33,144	450	-33,462	-	0,318
	11		33		-37,716	491	-37,500	-	0,216
Ba(ClO ₃) ₂ ·H ₂ O	1	1			-5,589	163	-5,725	+	0,136
	9	9	11		-17,725	484	-17,557	-	0,168
	9	9	27		-35,376	555	-35,496	-	0,120

Aus der Tabelle 5.28 ist zu entnehmen, dass die Δm -Unterschiede fast durchweg unter 1% liegen. Damit können die angenommenen Abbaumechanismen für die Ermittlung der Größen $\Delta m_{\text{theo.}}$ als gute Grundlage für die weitere Betrachtung verwendet werden.

Beim Erhitzen der Erdalkalimetallchlorathydrate wird zunächst das Kristallwasser abgegeben, danach schmelzen und zersetzen sich die wasserfreien Erdalkalimetallchlorate.

Magnesiumchlorathexahydrat

Magnesiumchlorathexahydrat verliert vier Kristallwasser bei 43°C–206 °C. Die letzten zwei Kristallwasser werden bei 206°C–247°C abgegeben.



Der TG-Kurvenverlauf zeigt erst bei 206°C nach dem Verlust der vier Kristallwasser von $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ einen Knick. Aber der DSC-Kurvenverlauf zeigt zwei endotherme Kurvenverläufe (43°C–155 °C und 155°–206 °C). Das heißt $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ verliert vier Kristallwasser in zwei Etappen. In jeder Etappe werden zwei Kristallwasser abgegeben.

Der Zerfall des Magnesiumchlorats in MgO , O_2 und Cl_2 bei 247°C–424°C ist exotherm nach der Reaktion

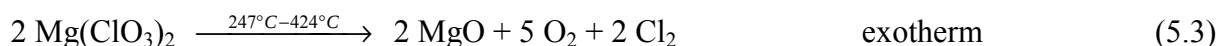


Bild 5.42 zeigt das Röntgendiffraktogramm von MgO als Endprodukt der thermischen Zersetzung von $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

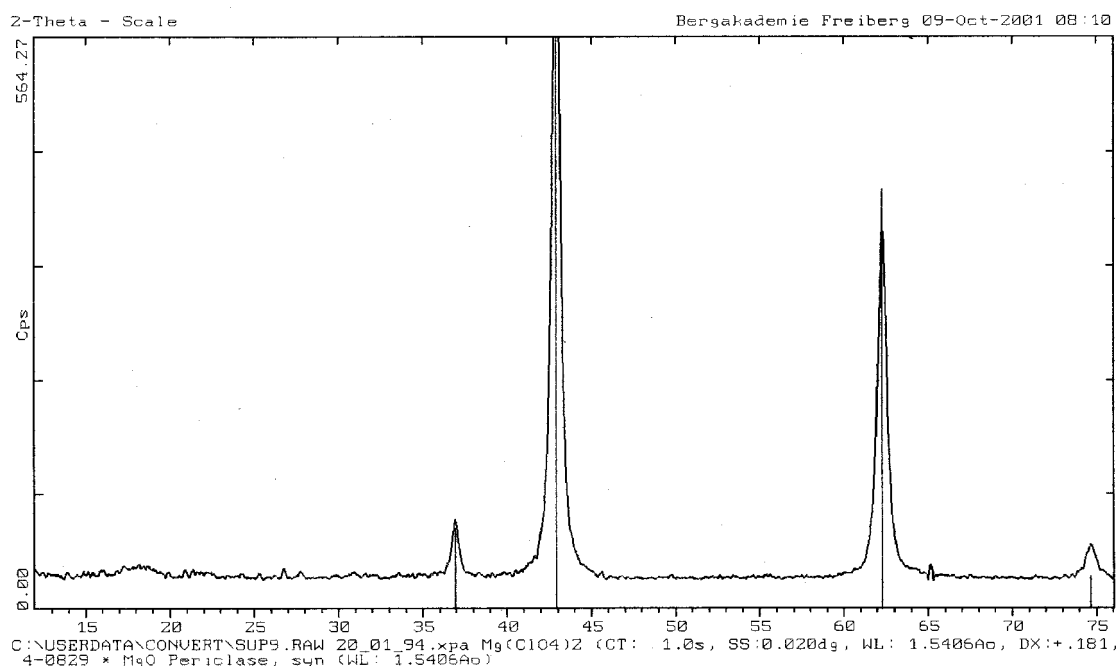
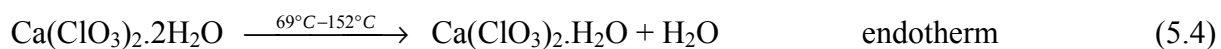


Bild 5.42: Röntgendiffraktogramm von MgO als Endprodukt der thermischen Zersetzung von $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Calciumchloratdihydrat

Calciumchloratdihydrat verliert das erste Kristallwasser bei 69°C–152 °C und das zweite bei 152°C– 202°C (Reaktion 5.4 und 5.5).



Der Zerfall des wasserfreien Calciumchlorates in CaCl_2 und O_2 bei 300°C–417°C ist exotherm (Reaktion 5.6)



Das erhaltene CaCl_2 als Endprodukt der thermischen Zersetzung von $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ wurde über XRD-Pulver diffraktometrisch identifiziert. Das Diffraktogramm ist im Bild 5.43 dargestellt.

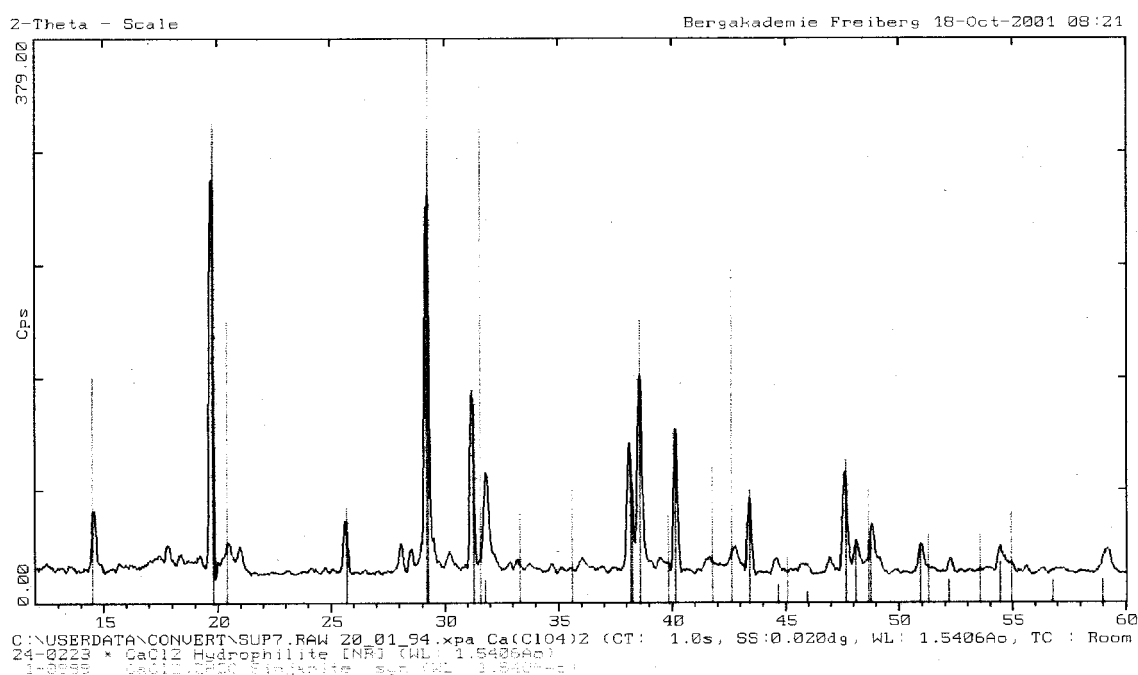


Bild 5.43: Röntgendiffraktogramm von CaCl_2 als Endprodukt der thermischen Zersetzung von $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Strontiumchlorat

Hier wird das wasserfreie Strontiumchlorat betrachtet. Es zersetzt sich erst bei 253°C-450°C in $\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2$, SrCl_2 und O_2 nach der Reaktion 5.7



Die Charakterisierung des erhaltenen $\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2$ erfolgt mit IR-Spektroskopie. Bild 5.44 zeigt das Spektrum vor und nach dem Erhitzen.

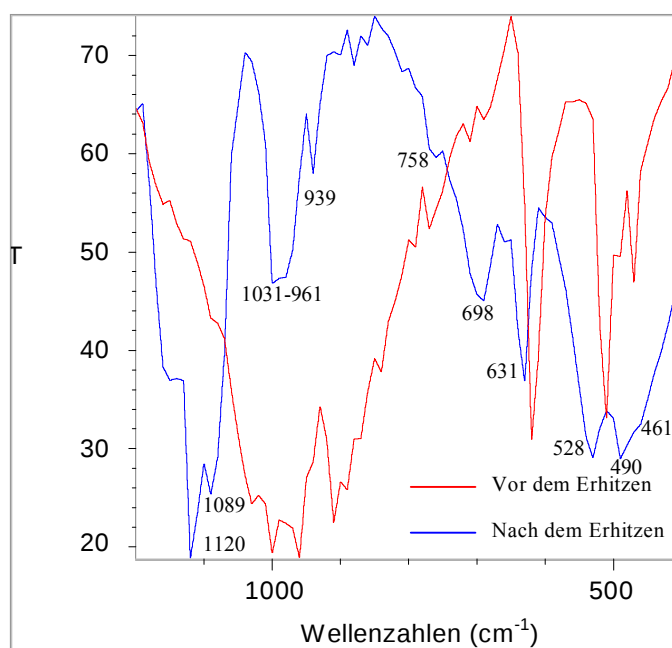


Bild 5.44: IR-Spektrum von $\text{Sr}(\text{ClO}_3)_2$ (vor dem Erhitzen) und IR-Mischspektrum von $\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Sr}(\text{ClO}_3)_2$ und SrCl_2 (nach dem Erhitzen)

In den Tabellen 5.29 und 5.30 werden Literaturwerte der IR-Schwingungsfrequenzen für $\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2$ und SrCl_2 mit eigenen Werten verglichen.

Tabelle 5.29: IR-Schwingungsfrequenzen für Strontiumperchlorat

Perchlorat	ν_1 (a) [cm⁻¹]	ν_2 (e) [cm⁻¹]	ν_3 (f₂) [cm⁻¹]	ν_4 (f₂) [cm⁻¹]	Literatur
$\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2$	939	461	1089 1120	631	
ClO_4^- in der festen Phase	934-951	443-485	1065-1146	611-654	[169]

Tabelle 5.30: IR-Schwingungsfrequenzen für Strontiumchlorid

Chlorid	ν_1 [cm^{-1}]	ν_2 [cm^{-1}]	ν_3 [cm^{-1}]	Literatur
SrCl_2	490 528		698 758	
$\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	490 520	560 600	700 720 750	[169]

IR-Spektren von $\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2$ in fester Phase sind nicht bekannt. Im Vergleich mit den Literaturwerten von anderen Perchlorat-Verbindungen in fester Phase korrelieren die eigenen Werte recht gut. Das Perchloration hat insgesamt vier Grundschnwingungen $\nu_1(a)$, $\nu_2(e)$, $\nu_3(f_2)$, und $\nu_4(f_2)$. Eine symmetrische Grundschnwingung zur Hauptsymmetrieachse des Molekls (A_1), eine zweifach entartete (E) und zwei dreifach entartete (F_2).

Die Schnwingungsfrequenzen von SrCl_2 liegen bei 490 cm^{-1} , 528 cm^{-1} , 698 cm^{-1} und 758 cm^{-1} . Beim SrCl_2 schwingen alle Sr^{2+} -Ionen gleichzeitig gegen alle Cl^- -Ionen. Die Schnwingungsfrequenzen im Bereich von $961\text{--}1031 \text{ cm}^{-1}$ (Bild 5.44) sind von $\text{Sr}(\text{ClO}_3)_2$. Strontiumperchlorat zersetzt sich bei $450^\circ\text{C}\text{--}491^\circ\text{C}$ weiter (Reaktion 5.8).



Bild 5.45 enthlt das XRD-Spektrum SrCl_2 als Endprodukt der thermischen Zersetzung von $\text{Sr}(\text{ClO}_3)_2$.

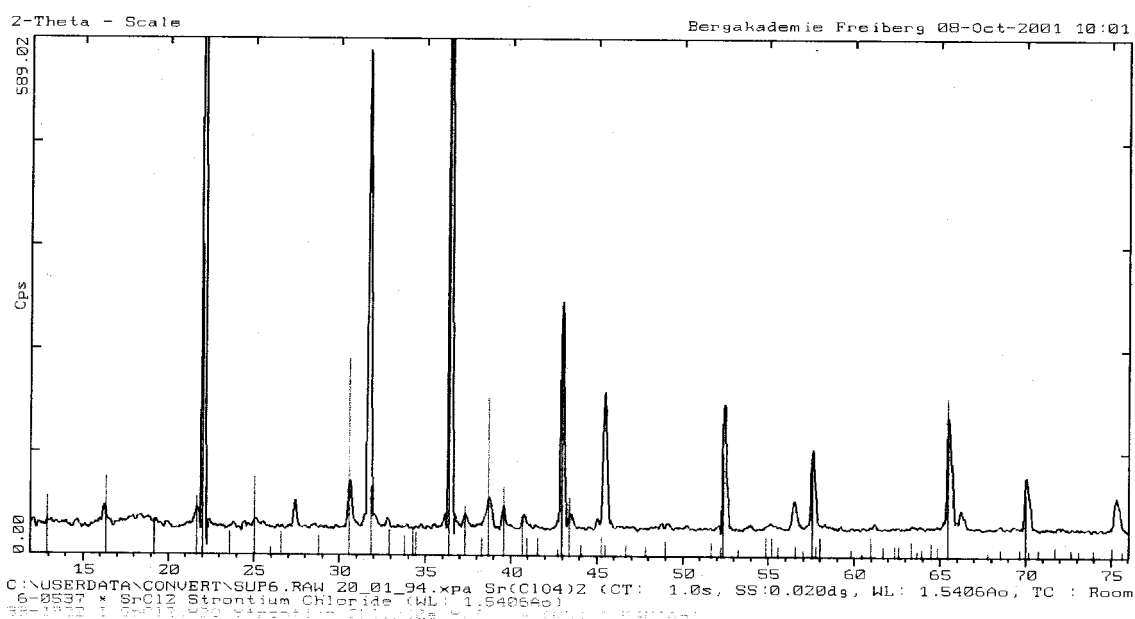
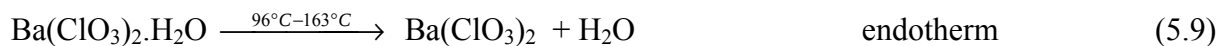


Bild 5.45: Röntgendiffraktogramm von SrCl_2 als Endprodukt der thermischen Zersetzung von $\text{Sr}(\text{ClO}_3)_2$

Bariumchloratmonohydrat

Bariumchloratmonohydrat verliert Kristallwasser bei 96°C-163°C (Reaktion 5.9)



Der erste O₂-Verlust tritt bei 398°C– 484°C ein (Reaktion 5.10)



Das erhaltene Ba(ClO₄)₂ wird mittels IR-Spektroskopie identifiziert. Bild 5.46 zeigt das Spektrum vor und nach dem Erhitzen des Salzes.

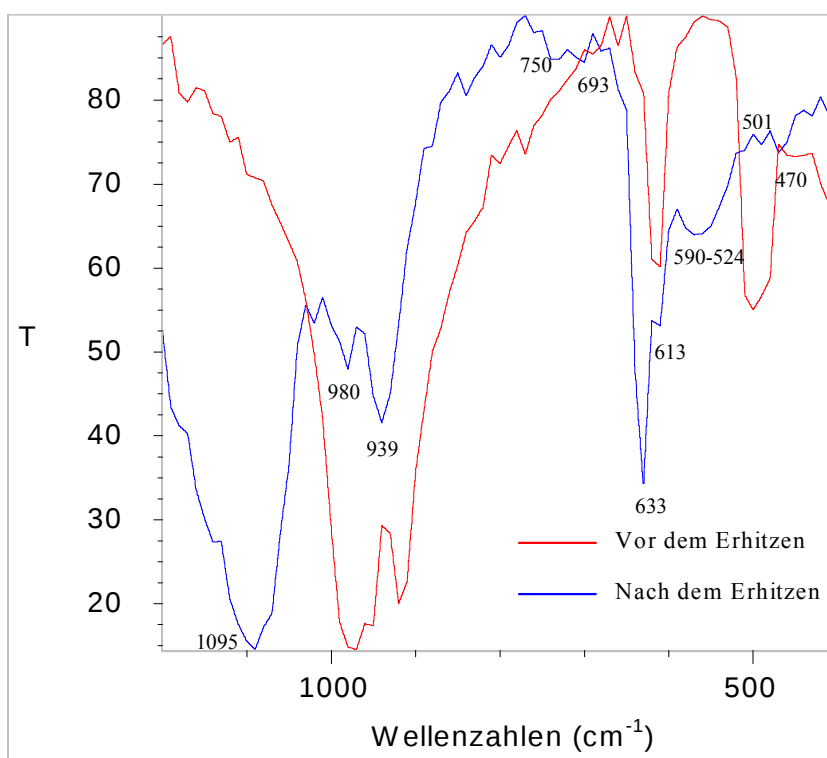


Bild 5.46: IR-Spektrum von Ba(ClO₃)₂ (vor dem Erhitzen) und vom gemischten Abbauprodukt Ba(ClO₄)₂, Ba(ClO₃)₂ und BaCl₂ (nach dem Erhitzen)

In den Tabellen 5.31 und 5.32 sind IR-Schwingungsfrequenzen von Ba(ClO₄)₂ und BaCl₂ sowohl aus der Literatur als auch aus eigenen Messungen enthalten.

Tabelle 5.31: IR-Schwingungsfrequenzen für Bariumperchlorat

Perchlorat	ν_1 (a) [cm^{-1}]	ν_2 (e) [cm^{-1}]	ν_3 (f ₂) [cm^{-1}]	ν_4 (f ₂) [cm^{-1}]	Literatur
Ba(ClO ₄) ₂	939	470	1095	613 633	
Ba(ClO ₄) ₂ ·H ₂ O	940	470	1105	615 640	[169]

Tabelle 5.32: IR-Schwingungsfrequenzen für Bariumchlorid

Chlorid	ν_1 [cm^{-1}]	ν_2 [cm^{-1}]	Literatur
BaCl ₂	524-590	693-750	
BaCl ₂ ·2H ₂ O	520-590	650-750	[169]

Aus den Tabellen 5.31 und 5.32 ist ersichtlich, dass die eigenen Werte mit den Literaturwerten gut korrelieren. Die Schwingungsfrequenzen des Bariumchlorates liegen im Bild 5.46 bei 501 cm^{-1} und 980 cm^{-1} .

Entstehendes Bariumperchlorat zersetzt sich bei 484°C-555°C weiter (Reaktion 5.11)



Das Bild 5.47 enthält das Röntgendiffraktogramm des Endproduktes BaCl₂.

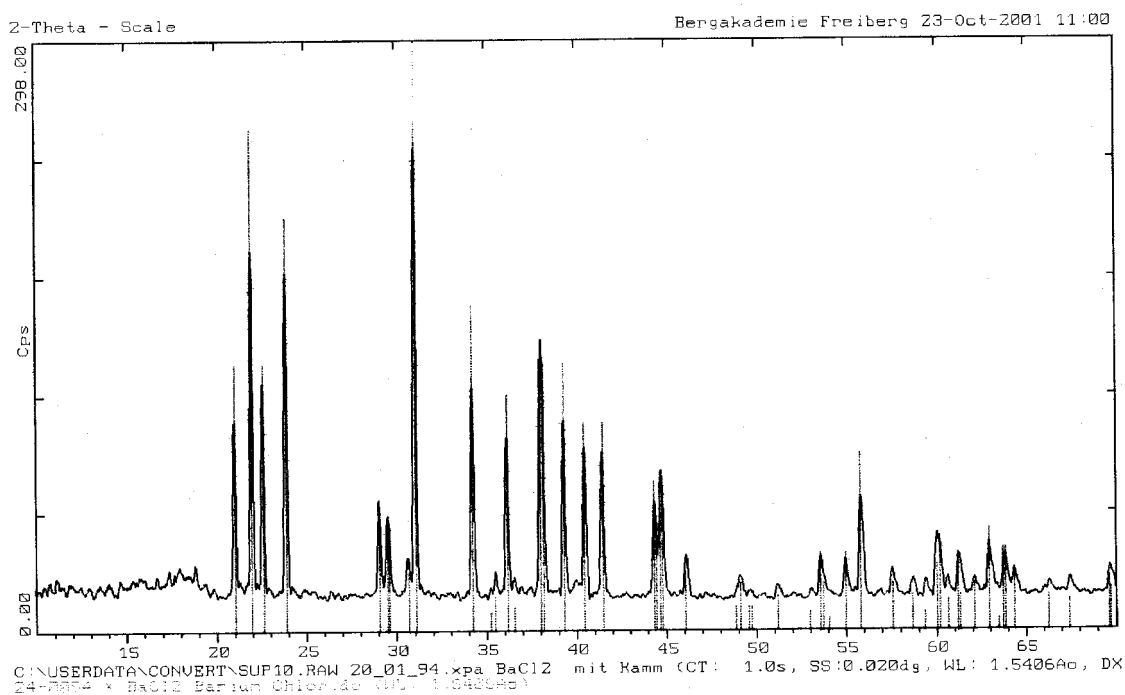


Bild 5.47: Röntgendiffraktogramm von BaCl₂ als Endprodukt der thermischen Zersetzung von Ba(ClO₃)₂·H₂O

6. Ableitung von Herstellungsverfahren für die Erdalkalimetallchlorate aus Natriumchlorat und den entsprechenden Erdalkalimetallchloriden

6.1 Herstellung von Magnesiumchlorat

Eine Übersicht zu dem System $\text{MgCl}_2 + 2\text{NaClO}_3 = \text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 + 2\text{NaCl}/\text{H}_2\text{O}$ bei 25°C, 50°C und 75°C mit den entsprechenden Hilfslinien zur Ableitung eines Verfahrens zur Herstellung von Magnesiumchlorat aus Natriumchlorat und Magnesiumchlorid enthält Bild 6.1.

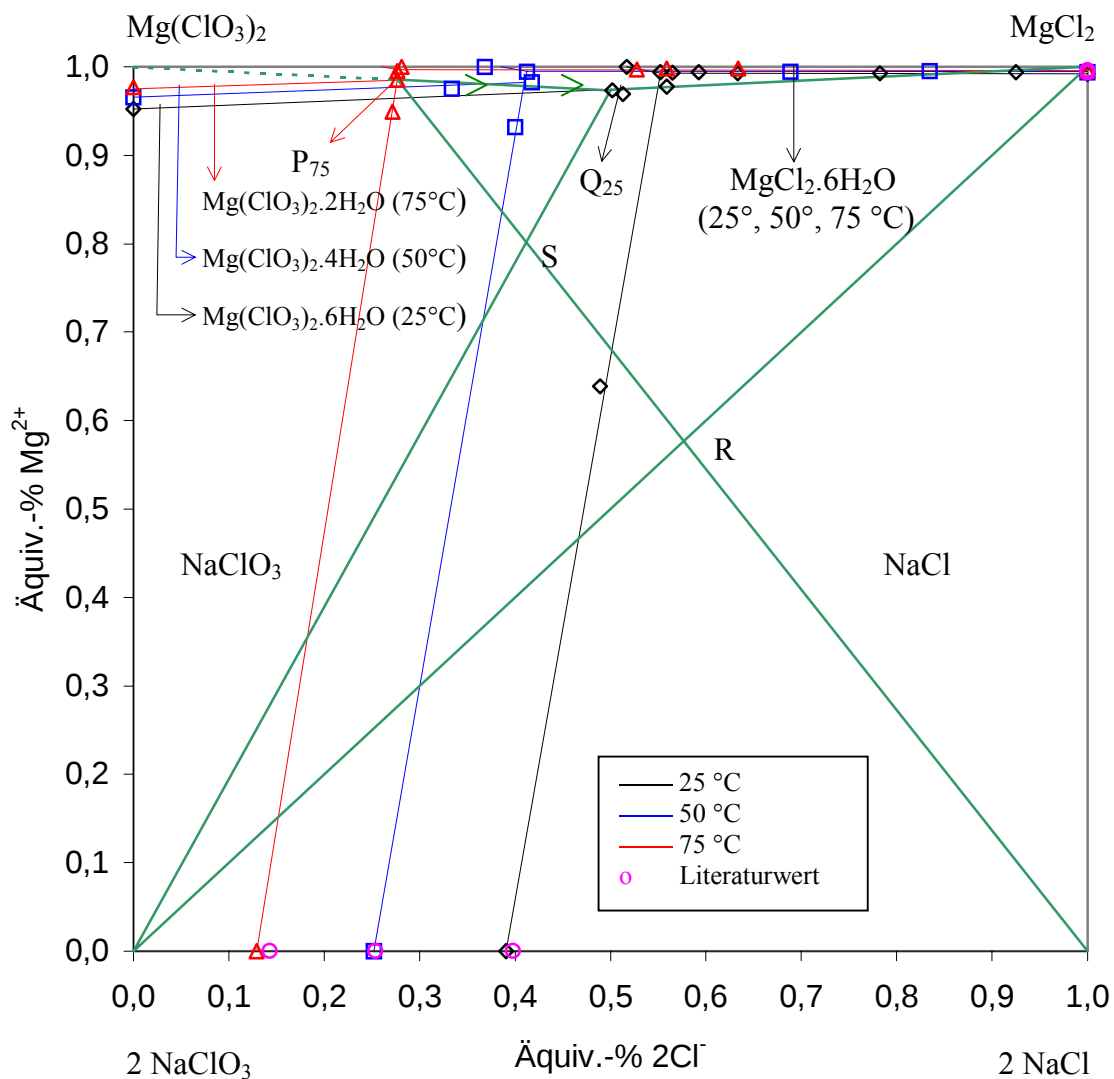
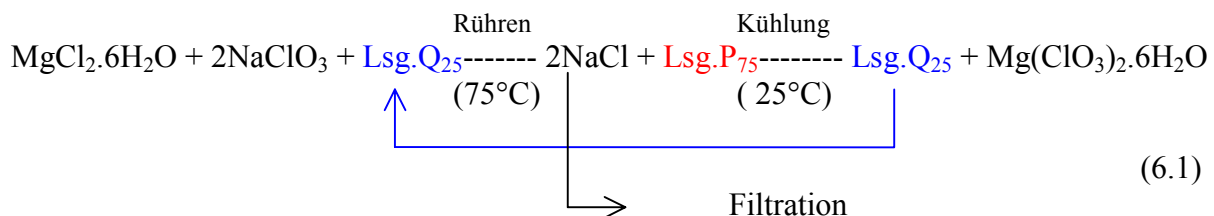


Bild 6.1: Gleichgewichte im System $\text{MgCl}_2 + 2\text{NaClO}_3 = \text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 + 2\text{NaCl}/\text{H}_2\text{O}$ bei 25°C, 50°C und 75°C mit Hilfslinien zur Ableitung eines Verfahrens zur Herstellung von Magnesiumchlorat aus Natriumchlorat und Magnesiumchlorid

Danach ist die Umsetzung von NaClO_3 mit $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ zu $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und NaCl auf dem nachfolgend beschriebenen Weg möglich. NaClO_3 und $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ werden in der rückgeführten Lösung Q_{25} bei 75°C verrührt. Die entsprechenden Komplexe aus Feststoff und Lösung liegen im Dreieck $\text{NaClO}_3 - \text{MgCl}_2 - Q_{25}$. Große Teile dieses Dreiecks befinden sich bei 75°C im NaCl -Feld. Innerhalb des NaCl -Feldes hat der Punkt P_{75} (Dreisalzpunkt $\text{NaCl} - \text{NaClO}_3 - \text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) eine relativ niedrige NaCl -Konzentration und liegt außerdem so, dass es bei der Abkühlung der Lösung auf 25°C bis zum Punkt Q_{25} zur alleinigen Ausscheidung von $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kommt. Um im Resultat des Verrührprozesses die Lösung P_{75} und NaCl zu erhalten, müssen die Ausgangskomplexe auf dem Abschnitt R-S der Linie $P_{75} - \text{NaCl}$ liegen. Das so auskristallisierende NaCl wird abfiltriert. Wird die Lösung P_{75} nun auf 25°C abgekühlt, so liegt sie bei 25°C im Existenzgebiet des $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Es muss also $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ auskristallisieren und die Zusammensetzung der Lösung muss sich in Richtung der Verlängerung der Linie $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 - P_{75}$ bis zum Erreichen der nächsten Zeisalzlinie bewegen. Dies ist die Zeisalzlinie $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{NaClO}_3$. Entsprechend der Strecke $P_{75} - Q_{25}$ kristallisiert $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ aus. $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ wird abfiltriert, die Lösung Q_{25} aufgeheizt und für die erneute Synthese des Ausgangskomplexes im Dreieck $\text{NaClO}_3 - \text{MgCl}_2 - Q_{25}$ verwendet. Der Gesamtprozess läßt sich mit der Gleichung 6.1 beschreiben.



Es ist leicht zu sehen, dass dieser Prozess mit 100%iger Ausbeute ablaufen muss. Die Bilanzierung des Prozesses ist aber zur Ermittlung der Menge der Kreisauflösung erforderlich. Die Menge der Kreisauflösung ist ein Maß für die technische Eignung des Prozesses. Wenn das Verhältnis Kreisauflösung zur hergestellten Chloratmenge klein ist, sollte auch der ökonomische Aufwand für den Herstellungsprozess klein sein und umgekehrt. Für die Bilanzierung des Prozesses sind die Zusammensetzungen der Lösungen P_{75} und Q_{25} erforderlich. Die Zusammensetzung der Lösung P_{75} ist aus den Gleichgewichtsuntersuchungen bekannt. Die Zusammensetzung der Lösung Q_{25} wurde durch Abkühlung der Lösung P_{75} auf 25°C gesondert für diese Bilanzierung bestimmt. Zur Vereinfachung der Rechnungen werden die Lösungszusammensetzungen in die Konzentrationsangabe mol/1000

mol H₂O umgerechnet. Die Tabelle 6.1 enthält diese Werte.

Tabelle 6.1: Zusammensetzung der Lösungen P₇₅ und Q₂₅

im System $\text{MgCl}_2 + 2\text{NaClO}_3 = \text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 + 2\text{NaCl}/\text{H}_2\text{O}$

Lösung	Zusammensetzung in Masse-%				Zusammensetzung in mol/1000 mol H ₂ O			
	NaCl	MgCl ₂	Mg(ClO ₃) ₂	H ₂ O	2NaCl	MgCl ₂	Mg(ClO ₃) ₂	H ₂ O
P ₇₅	0,54	7,82	43,31	48,33	1,7221	30,6135	84,4293	1000
Q ₂₅	0,93	13,49	28,39	57,19	2,5064	44,6287	46,7700	1000

$2\text{NaCl} = 116,886$; $\text{MgCl}_2 = 95,218$; $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 = 191,2144$; $\text{H}_2\text{O} = 18,0153$

Bei der Bilanzierung des Prozesses wird von einem Molteil der Lösung Q₂₅ aus dem vorgelagerten Zyklus ausgegangen. Dieses Molteil wird neben $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und NaClO_3 im Verrührprozess eingesetzt. (Gleichung 6.2). Im Resultat des Verrührungsprozesses werden n Molteile der Lösung P₇₅ und z Mole (2NaCl) erhalten.

$$\begin{aligned}
 &[2,5064(2\text{NaCl}) + 44,6287(\text{MgCl}_2) + 46,7700(\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2) + 1000(\text{H}_2\text{O})] + x (\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) \\
 &+ y (2\text{NaClO}_3) = n [1,7221(2\text{NaCl}) + 30,6135(\text{MgCl}_2) + 84,4293(\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2) + 1000(\text{H}_2\text{O})] \\
 &\quad + z (2\text{NaCl})
 \end{aligned}
 \tag{6.2}$$

Ein Koeffizientenvergleich führt zur Bestimmung der Unbekannten.

$$2\text{Na}^+ : 2,5064 + y = n \cdot 1,7221 + z \tag{a}$$

$$\text{Mg}^{2+} : 44,6287 + 46,7700 + x = n \cdot 30,6135 + n \cdot 84,4293 \tag{b}$$

$$2\text{Cl}^- : 2,5064 + 44,6287 + x = n \cdot 1,7221 + n \cdot 30,6135 + z \tag{c}$$

$$\text{H}_2\text{O} : 1000 + 6x = n \cdot 1000 \tag{d}$$

Aus b und d folgt:

$$n = 1,4580$$

Durch weiteres Einsetzen erhält man:

$$x = 76,3344$$

$$z = 76,3240$$

$$y = 76,3285$$

Im Verrührschritt werden damit 76,3 Mole ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) und 76,3 Mole (2NaClO_3) in ein

Molteil der Lösung Q₂₅ eingetragen. Im Resultat des Verrührprozesses werden 1,4580 Molteile der Lösung P₇₅ und 76,3 Mole (2NaCl) erhalten.

Für den Schritt der Abkühlung der Lösung P₇₅ und der Auskristallisation des Mg(ClO₃)₂·6H₂O gilt die Bilanzgleichung 6.3:

$$1,4580 [1,7221 (2\text{NaCl}) + 30,6135 (\text{MgCl}_2) + 84,4293 (\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2) + 1000 (\text{H}_2\text{O})] = \\ u (\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) + m [2,5064 (2\text{NaCl}) + 44,6287 (\text{MgCl}_2) + 46,7700 (\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2) + \\ 1000 (\text{H}_2\text{O})] \quad (6.3)$$

Es ist leicht zu sehen, dass $m = 1$ und $u = 76,3344$ sein muss. Dies ist lediglich durch den Koeffizientenvergleich zu bestätigen.

$$\text{H}_2\text{O} : 1,4580 \cdot 1000 = 6u + 1000 m \quad (e)$$

$$\text{Mg}^{2+} : 1,4580 \cdot 30,6135 + 1,4580 \cdot 84,4293 = u + m \cdot 44,6287 + m \cdot 46,7700 \quad (f)$$

$$u = 76,3344$$

$$m = 1$$

Bild 6.2 enthält ein Verfahrensschema für einen Prozess zur Herstellung von Mg(ClO₃)₂·6H₂O aus NaClO₃ und MgCl₂·6H₂O. Dieses Schema erhebt keinen Anspruch auf unmittelbare technische Übertragbarkeit. Insbesondere muss noch die Waschung des Produktes vor der Trocknung bei Ausgleich der Wasserbilanz untersucht werden. Bei den experimentellen Arbeiten wurde außerdem gefunden, dass man durch Extraktion mit Aceton bei 30°C und Tiefkühlung der Extraktionslösung ein hochreines Mg(ClO₃)₂·6H₂O herstellen kann.

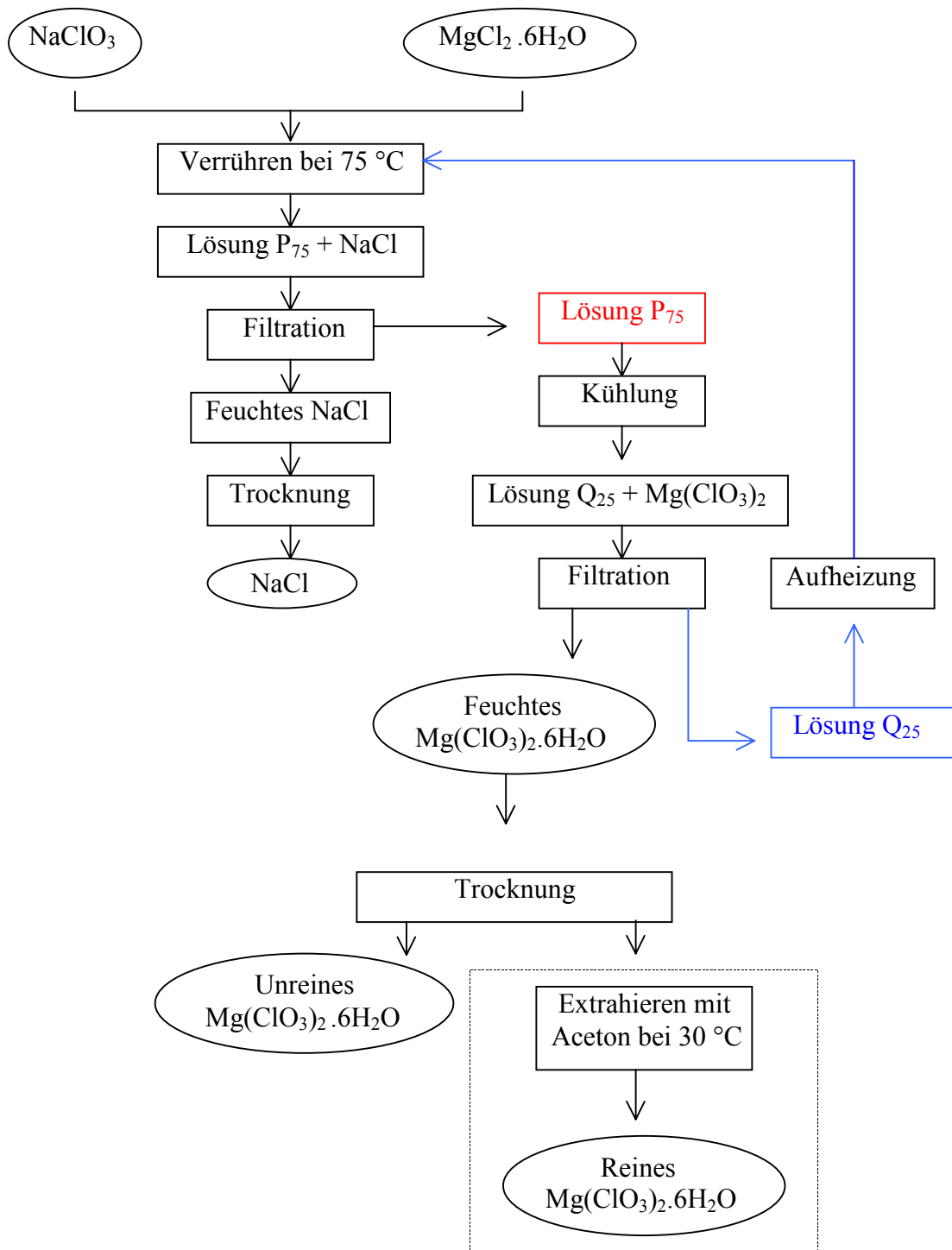


Bild 6.2: Verfahrensschema zur Herstellung von Magnesiumchlorat aus Natriumchlorat und Magnesiumchlorid

6.2 Herstellung von Calciumchlorat

Die zunächst notwendige Übersicht zu dem System $\text{CaCl}_2 + 2\text{NaClO}_3 = \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 + 2\text{NaCl}/\text{H}_2\text{O}$ bei 25°C, 50° und 75°C mit den entsprechenden Hilfslinien zur Ableitung eines Verfahrens zur Herstellung von Calciumchlorat aus Natriumchlorat und Calciumchlorid enthält Bild 6.3.

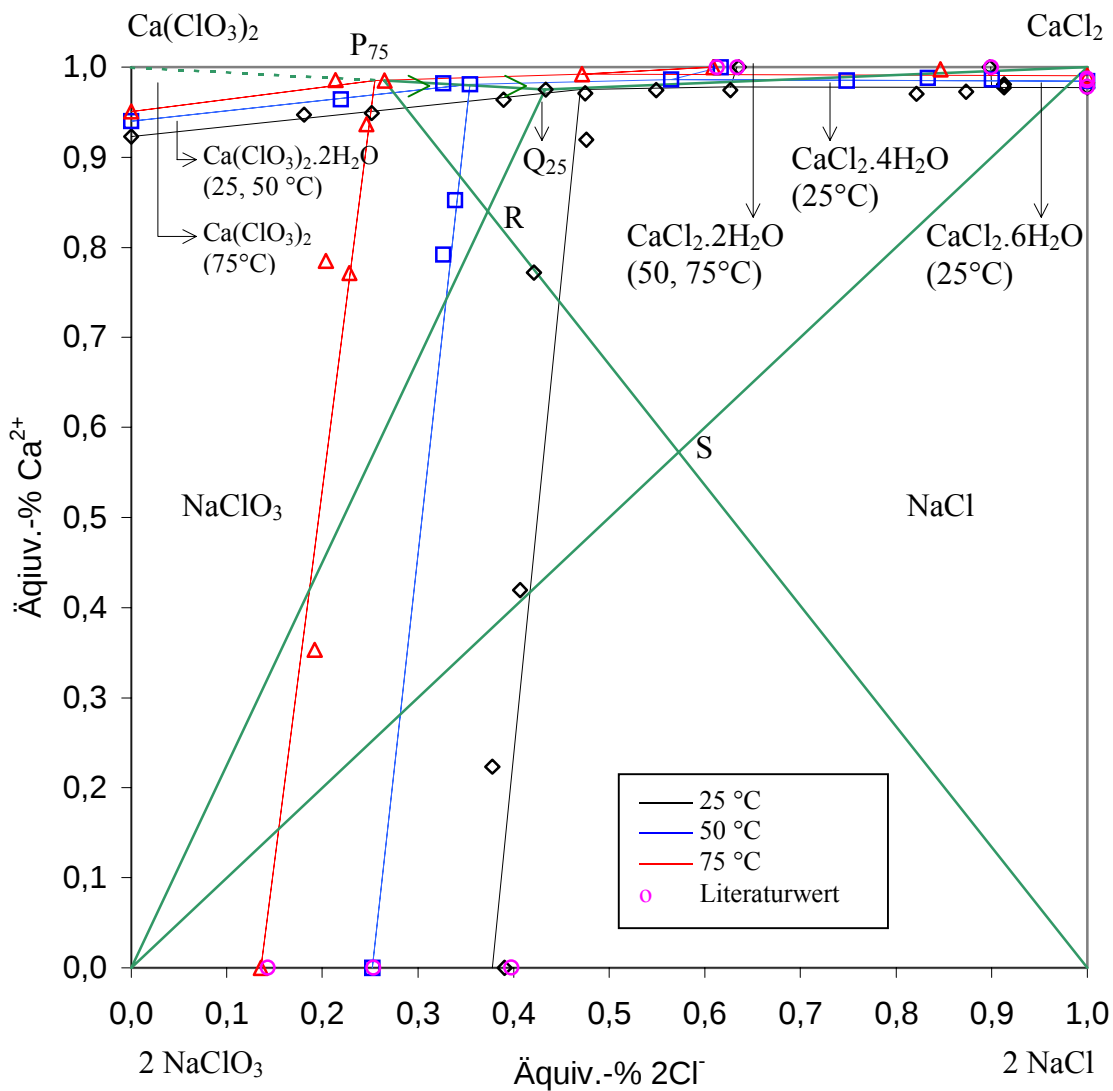
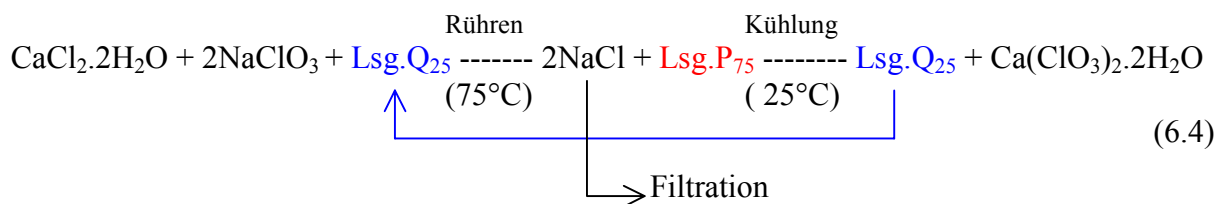


Bild 6.3: Gleichgewichte im System $\text{CaCl}_2 + 2\text{NaClO}_3 = \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 + 2\text{NaCl}/\text{H}_2\text{O}$ bei 25°C, 50°C und 75°C mit Hilfslinien zur Ableitung eines Verfahrens zur Herstellung von Calciumchlorat aus Natriumchlorat und Calciumchlorid

Grundsätzlich liegen die Verhältnisse hier ähnlich wie beim System $\text{MgCl}_2 + 2\text{NaClO}_3 = \text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 + 2\text{NaCl}/\text{H}_2\text{O}$. In diesem Fall werden NaClO_3 und $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in der rückgeführten Lösung Q_{25} verrührt. Die entsprechenden Komplexe aus Feststoff und Lösung liegen jetzt im Dreieck $\text{NaClO}_3 - \text{CaCl}_2 - Q_{25}$. Große Teile dieses Dreiecks befinden sich bei 75°C im NaCl -Feld. Die Komplexe können also zu NaCl und einer Lösung zerfallen. Innerhalb des NaCl -Feldes hat die Lösung P_{75} die niedrigste NaCl -Konzentration. Darum ist es vorteilhaft, wenn sie im Resultat des Zerfalls der Komplexe aus dem Verrührprozess entsteht. Um dies zu erreichen, müssen die Ausgangskomplexe auf dem Abschnitt R-S der Linie $P_{75} - \text{NaCl}$ liegen. Das so auskristallisierte NaCl wird abgefiltert. Bei Abkühlung der Lösung P_{75} kristallisiert jetzt entsprechend der Strecke $P_{75} - Q_{25}$ $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ aus. Dieses $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wird abfiltriert und die Lösung Q_{25} für die erneute Synthese des Ausgangskomplexes aufgeheizt. Der Gesamtprozess lässt sich mit der Gleichung 6.4 beschreiben.



Für die Bilanzierung muss wieder die Zusammensetzung der Lösungen P_{75} und Q_{25} bekannt sein. Die Tabelle 6.2 enthält die notwendigen Werte in den Konzentrationsangaben Masse-% und mol/1000 mol H_2O .

Tabelle 6.2: Zusammensetzung der Lösungen P_{75} und Q_{25}

im System $\text{CaCl}_2 + 2\text{NaClO}_3 = \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 + 2\text{NaCl}/\text{H}_2\text{O}$

Lösung	Zusammensetzung in Masse-%				Zusammensetzung in mol/1000 mol H_2O			
	NaCl	CaCl_2	$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$	H_2O	2NaCl	CaCl_2	$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$	H_2O
P_{75}	0,64	10,20	55,94	33,22	2,9693	49,8377	146,5655	1000
Q_{25}	0,99	15,63	40,37	43,01	3,5477	58,9858	81,6955	1000

$$2\text{NaCl} = 116,886; \text{CaCl}_2 = 110,99; \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 = 206,982; \text{H}_2\text{O} = 18,0153$$

Bei der Bilanzierung wird wie unter 6.1 beim System $\text{MgCl}_2 + 2\text{NaClO}_3 = \text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 + 2\text{NaCl}/\text{H}_2\text{O}$ vorgegangen.

$$[3,5477 (2\text{NaCl}) + 58,9858 (\text{CaCl}_2) + 81,6955 (\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2) + 1000 (\text{H}_2\text{O})] + x (\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) + y (2\text{NaClO}_3) = n [2,9693 (2\text{NaCl}) + 49,8377 (\text{CaCl}_2) + 146,5655 (\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2) + 1000 (\text{H}_2\text{O})] + z (2\text{NaCl})$$

(6.5)

$$2\text{Na}^+ : 3,5477 + y = n \cdot 2,9693 + z$$

(a)

$$\text{Ca}^{2+} : 58,9858 + 81,6955 + x = n \cdot 49,8377 + n \cdot 146,5655$$

(b)

$$2\text{Cl}^- : 3,5477 + 58,9858 + x = n \cdot 2,9693 + n \cdot 49,8377 + z$$

(c)

$$\text{H}_2\text{O} : 1000 + 2x = n \cdot 1000$$

(d)

Aus b und d folgt

$$n = 1,1835$$

Durch weiteres Einsetzen erhält man:

$$x = 91,7697$$

$$z = 91,8039$$

$$y = 91,7705$$

Im Verrührschritt werden damit 91,8 Mole $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und 91,8 Mole 2NaClO_3 in ein Molteil der Lösung Q_{25} eingetragen. Im Resultat des Verrührprozesses werden 1,1835 Molteile der Lösung P_{75} und 91,8 Mole (2NaCl) erhalten.

Für den Schritt der Abkühlung der Lösung P_{75} gilt die Bilanzgleichung 6.6

$$1,1835 [2,9693 (2\text{NaCl}) + 49,8377 (\text{CaCl}_2) + 146,5655 (\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2) + 1000 (\text{H}_2\text{O})] = u \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + m [3,5477 (2\text{NaCl}) + 58,9858 (\text{CaCl}_2) + 81,6955 (\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2) + 1000 (\text{H}_2\text{O})]$$

(6.6)

$$\text{Ca}^{2+} : 1,1835 \cdot 49,8377 + 1,1835 \cdot 146,5655 = u + m \cdot 58,9858 + m \cdot 81,6955$$

(e)

$$\text{H}_2\text{O} : 1,1835 \cdot 1000 = 2 \cdot u + m \cdot 1000$$

(f)

$$m = 1$$

$$u = 91,7697$$

Bild 6.4 enthält ein Verfahrensschema zur Herstellung von $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ aus NaClO_3 und $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Bezüglich der Übertragbarkeit in technischen Größenordnungen gelten die gleichen Aussagen wie beim $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -Herstellungsprozess. Auch hier wurde gefunden, dass man durch Extraktion mit Aceton ein hochreines $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ herstellen kann.

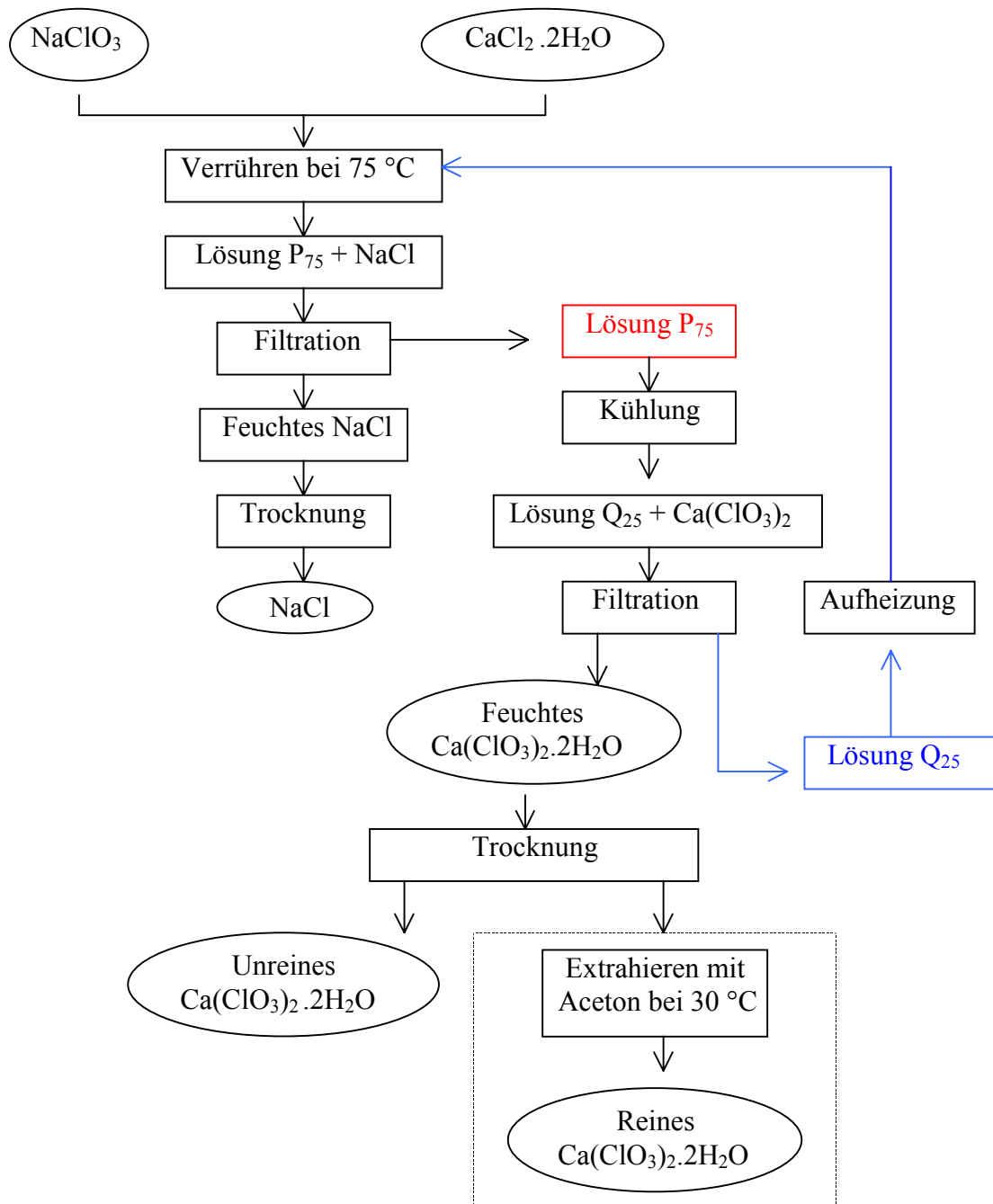


Bild 6.4: Verfahrensschema zur Herstellung von Calciumchlorat aus Natriumchlorat und Calciumchlorid

6.3 Herstellung von Strontiumchlorat

Das Bild 6.5 enthält zunächst wieder die notwendige Übersicht zu dem System $\text{SrCl}_2 + 2\text{NaClO}_3 = \text{Sr}(\text{ClO}_3)_2 + 2\text{NaCl}/\text{H}_2\text{O}$ bei 25°C, 50°C und 75°C mit den entsprechenden Hilfslinien zur Ableitung eines Verfahrens zur Herstellung von Strontiumchlorat aus Natriumchlorat und Strontiumchlorid.

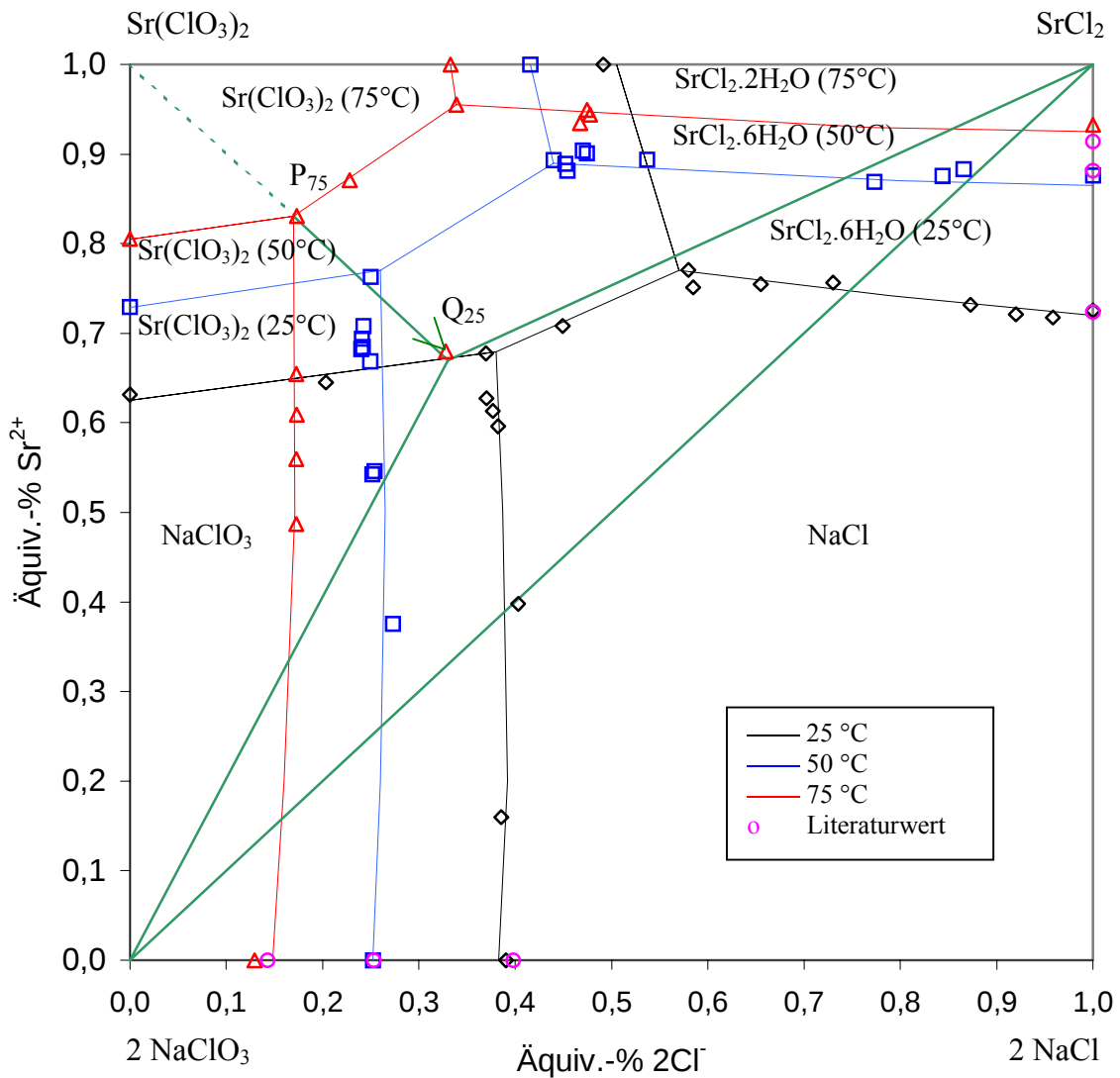
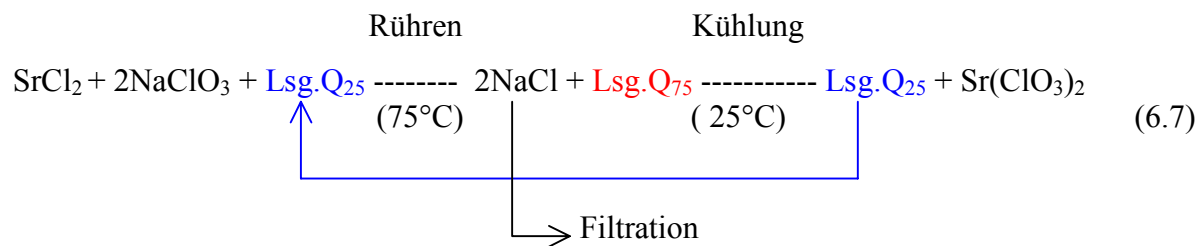


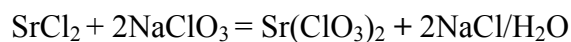
Bild 6.5: Gleichgewichte im System $\text{SrCl}_2 + 2\text{NaClO}_3 = \text{Sr}(\text{ClO}_3)_2 + 2\text{NaCl}/\text{H}_2\text{O}$ bei 25°C, 50°C und 75°C mit Hilfslinien zur Ableitung eines Verfahrens zur Herstellung von Strontiumchlorat aus Natriumchlorat und Strontiumchlorid

In diesem Fall hat das System fast ein Aussehen, wie man es für den einfachsten Fall einer polythermen reziproken Umsetzung annimmt. Die Abweichung vom Idealfall besteht lediglich darin, dass die Dreisalzpunkte $\text{NaCl-NaClO}_3\text{-Sr}(\text{ClO}_3)_2$ bei 25°C und 50°C inkongruent gesättigt sind. Trotzdem braucht man praktisch nur auf der Diagonalen $\text{SrClO}_3\text{-NaCl}$ zwischen den Punkten P_{75} und Q_{25} zu pendeln. Strontiumchlorid und Natriumchlorat werden in der rückgeführten Lösung Q_{25} bei 75°C verrührt. Im Resultat des Verrührprozesses fallen die Lösung P_{75} und Natriumchlorid an. Natriumchlorid wird abfiltriert und die Lösung P_{75} auf 25°C abgekühlt. Wegen der inkongruenten Sättigung des Dreisalzpunktes $\text{NaCl-NaClO}_3\text{-Sr}(\text{ClO}_3)_2$ wird bei der Abkühlung nicht die Zweisalzlinie $\text{Sr}(\text{ClO}_3)_2\text{-NaCl}$, sondern die Zweisalzlinie $\text{NaClO}_3\text{-Sr}(\text{ClO}_3)_2$ erreicht. Bei der Abkühlung wird offenbar das Existenzgebiet des Natriumchlorates durchschritten. Dies erscheint jedoch unerheblich. Es sollte danach schnell wieder zur Gleichgewichtseinstellung und Aufzehrung des zwischenzeitlich ausgeschiedenen Natriumchlorates kommen. Nach der Abkühlung wird das Strontiumchlorat abfiltriert und die Lösung Q_{25} für den nächsten Zyklus verwendet. Der Gesamtprozess lässt sich mit der Gleichung 6.7 beschreiben.



Für die Bilanzierung dieses Prozesses wird die Zusammensetzung der Lösungen P_{75} und Q_{25} benötigt (Tabelle 6.3).

Tabelle 6.3: Zusammensetzung der Lösungen P_{75} und Q_{25} im System



Lösung	Zusammensetzung in Masse-%				Zusammensetzung in mol/1000 mol H_2O			
	NaCl	SrCl_2	$\text{Sr}(\text{ClO}_3)_2$	H_2O	2NaCl	SrCl_2	$\text{Sr}(\text{ClO}_3)_2$	H_2O
P_{75}	5,26	0,17	55,92	38,65	20,9756	0,4998	102,4080	1000
Q_{25}	7,70	0,25	35,21	56,84	20,8793	0,4998	43,8458	1000

$$2\text{NaCl} = 116,886; \text{SrCl}_2 = 158,53; \text{Sr}(\text{ClO}_3)_2 = 254,522; \text{H}_2\text{O} = 18,0153$$

Bei der Bilanzierung wird wieder wie unter 6.1 bzw. 6.2 vorgegangen.

$$\begin{aligned}
 &[20,8793 (2\text{NaCl}) + 0,4998 (\text{SrCl}_2) + 43,8458 (\text{Sr}(\text{ClO}_3)_2) + 1000 (\text{H}_2\text{O})] + x \text{SrCl}_2 + \\
 &y (2\text{NaClO}_3) = [20,9756 (2\text{NaCl}) + 0,4998 (\text{SrCl}_2) + 102,4080 (\text{Sr}(\text{ClO}_3)_2) + 1000 (\text{H}_2\text{O})] + \\
 &\quad z (2\text{NaCl})
 \end{aligned}
 \tag{6.8}$$

$$2\text{Na}^+ : 20,8793 + y = 20,9756 + z \tag{a}$$

$$\text{Sr}^{2+} : 0,4998 + 43,8458 + x = 0,4998 + 102,4080 \tag{b}$$

$$2\text{Cl}^- : 20,8793 + 0,4998 + x = 20,9756 + 0,4998 + z \tag{c}$$

Aus b folgt:

$$x = 58,5622$$

Durch weiteres Einsetzen erhält man:

$$z = 58,4658$$

$$y = 58,5622$$

Im Verrührschritt werden damit 58,6 Mole (SrCl_2) und 58,6 Mole (2NaClO_3) in ein Molteil der Lösung Q_{25} eingetragen. Im Resultat des Verrührprozesses werden 1 Molteil der Lösung P_{75} und 58,5 Mole (2NaCl) erhalten.

Für den Schritt der Abkühlung der Lösung P_{75} und der Auskristallisation des $\text{Sr}(\text{ClO}_3)_2$ gilt die Bilanzgleichung 6.9:

$$\begin{aligned}
 &[20,9756 (2\text{NaCl}) + 0,4998 (\text{SrCl}_2) + 102,4080 (\text{Sr}(\text{ClO}_3)_2) + 1000 (\text{H}_2\text{O})] = u (\text{Sr}(\text{ClO}_3)_2) \\
 &+ [20,8793 (2\text{NaCl}) + 0,4998 (\text{SrCl}_2) + 43,8458 (\text{Sr}(\text{ClO}_3)_2) + 1000 (\text{H}_2\text{O})]
 \end{aligned}
 \tag{6.9}$$

$$\text{Sr}^{2+} : 0,4998 + 102,4080 = u + 0,4998 + 43,8458 \tag{d}$$

$$u = 58,5608$$

Bild 6.6 enthält ein Verfahrensschema für einen Prozess zur Herstellung von Strontiumchlorat aus NaClO_3 und SrCl_2 . Bezüglich der Übertragbarkeit in technische Größenordnungen und der Herstellung eines hochreinen Produktes wird auf die Kapitel 6.1 bzw. 6.2 verwiesen. Die Aussagen sind analog.

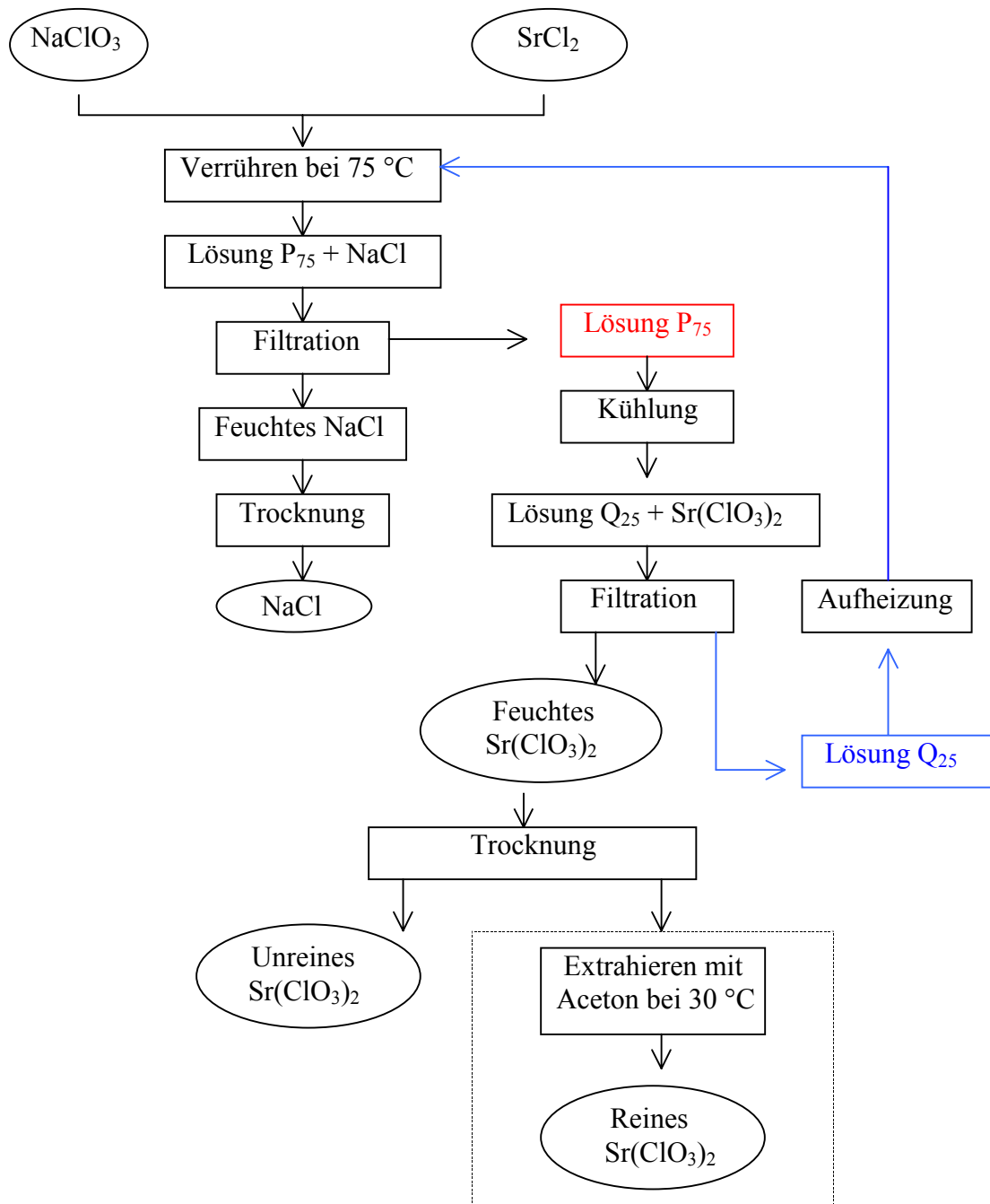


Bild 6.6: Verfahrensschema zur Herstellung von Strontiumchlorat aus Natriumchlorat und Strontiumchlorid

6.4 Herstellung von Bariumchlorat

Das Bild 6.7 informiert zunächst über die Gleichgewichte im System $\text{BaCl}_2 + 2\text{NaClO}_3 = \text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 + 2\text{NaCl}/\text{H}_2\text{O}$ bei 25°C, 50°C und 75°C. Die notwendigen Hilfslinien zur Ableitung eines Prozesses zur Herstellung von Bariumchlorat aus Natriumchlorat und Bariumchlorid sind eingezeichnet.

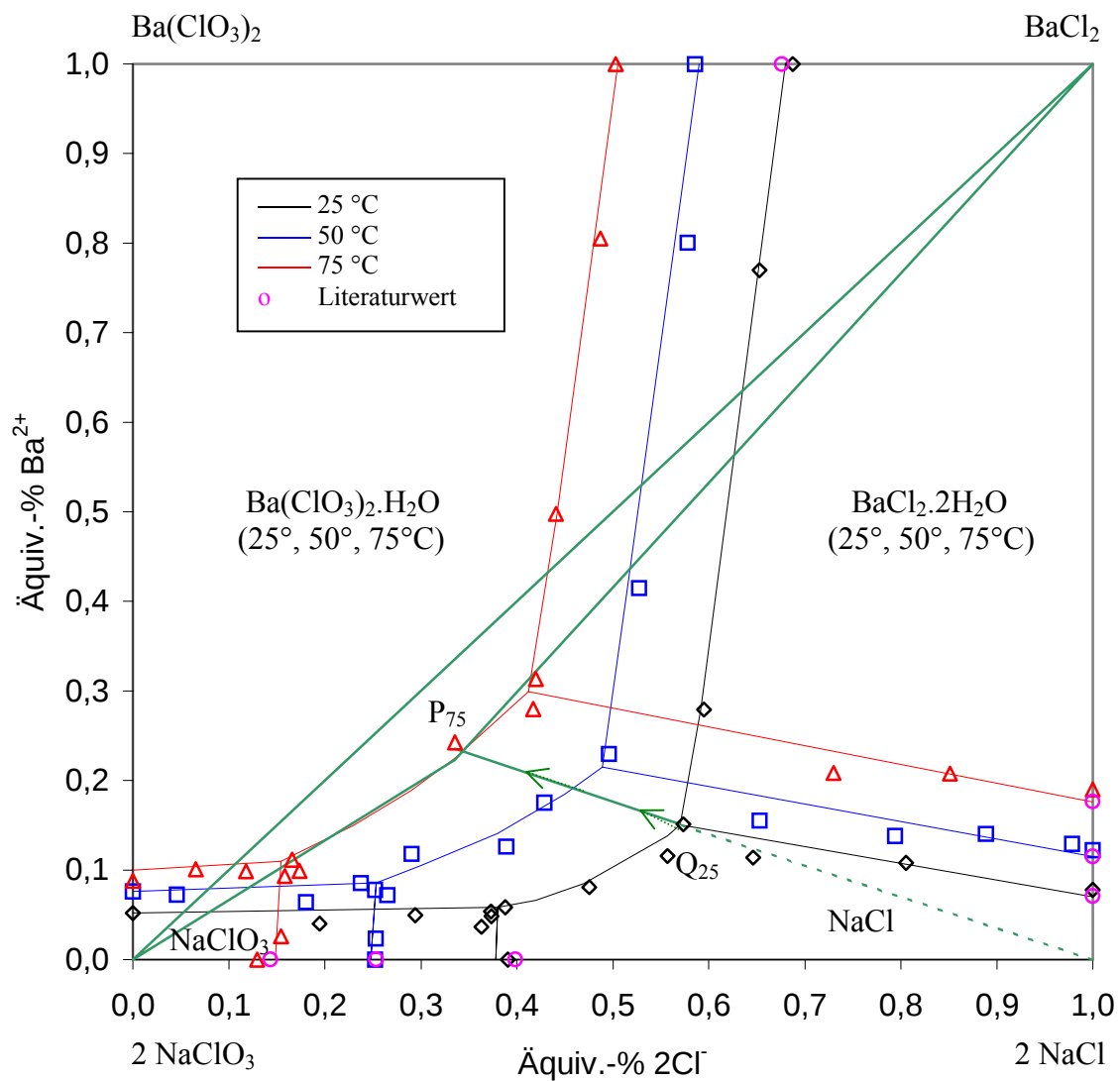
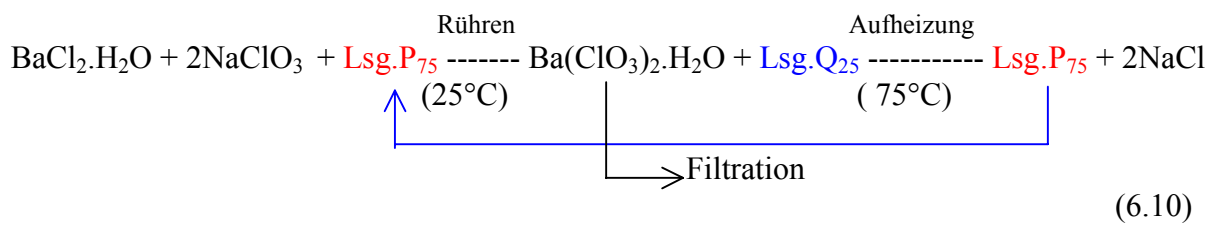


Bild 6.7: Gleichgewichte im System $\text{BaCl}_2 + 2\text{NaClO}_3 = \text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 + 2\text{NaCl}/\text{H}_2\text{O}$ bei 25°C, 50°C und 75°C mit Hilfslinien zur Ableitung eines Verfahrens zur Herstellung von Bariumchlorat aus Natriumchlorat und Bariumchlorid

Das stabile Salzpaar ist auch hier wieder das NaCl-haltige System. Es befindet sich aber bei allen drei Temperaturen im Übergangsbereich, da die Dreisalzpunkte $\text{NaCl-BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O-Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ durchweg inkongruent gesättigt sind.

Im Gegensatz zu den Mg^{2+} , Ca^{2+} und Sr^{2+} -haltigen Systemen wird hier bei dem Verrühren von NaClO_3 und BaCl_2 in einer rückgeführten Lösung $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ als Festkörper erhalten, da die entstehenden Lösungen im $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Feld liegen. In einem technischen Prozess werden darum $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und NaClO_3 in der rückgeführten Lösung P_{75} bei 25°C verrührt. Im Resultat des Verrührprozesses werden $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und die Lösung Q_{25} erhalten. Die Lösung Q_{25} wird anschließend auf 75°C erhitzt. Dabei fallen die Lösungen P_{75} und NaCl an. Die Lösung P_{75} wird wieder im Verrührprozess eingesetzt. Der Gesamtprozess lässt sich mit der Gleichung 6.10 beschreiben.



Für die Bilanzierung des Prozesses muss wieder die Zusammensetzung der Lösungen P_{75} und Q_{25} bekannt sein. Die Tabelle 6.4 enthält die notwendigen Werte.

Tabelle 6.4: Zusammensetzung der Lösungen P_{75} und Q_{25} im System



Lösung	Zusammensetzung in Masse-%				Zusammensetzung in mol/1000 mol H_2O			
	NaCl	NaClO_3	$\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$	H_2O	2NaCl	2NaClO_3	$\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$	H_2O
P_{75}	6,04	13,82	11,35	68,79	13,5329	17,0016	9,7694	1000
Q_{25}	14,46	12,66	9,90	62,98	35,3871	17,0113	9,3074	1000

$$2\text{NaCl} = 116,886; 2\text{NaClO}_3 = 212,88; \text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 = 304,26; \text{H}_2\text{O} = 18,0153$$

Bei der Bilanzierung wird in diesem Fall von einem Molteil der Lösung P_{75} aus dem vorgelagerten Prozess ausgegangen. Dieses Molteil wird neben $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und NaClO_3 im Verrührprozess eingesetzt (Gleichung 6.11). Im Resultat des Verrührprozesses werden n Molteil der Lösung Q_{25} und z Mole $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ erhalten.

$$\begin{aligned}
& [13,5329 (2\text{NaCl}) + 17,0016 (2\text{NaClO}_3) + 9,7694 (\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2) + 1000 (\text{H}_2\text{O})] + \\
& x (\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}) + y (2\text{NaClO}_3) = z (\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}) + n [35,3871 (2\text{NaCl}) + \\
& \quad 17,0113 (2\text{NaClO}_3) + 9,3074 (\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2) + 1000 (\text{H}_2\text{O})]
\end{aligned} \tag{6.11}$$

$$2\text{Na}^+ : 13,5329 + 17,0016 + y = n \cdot 35,3871 + n \cdot 17,0113 \tag{a}$$

$$\text{Ba}^{2+} : 9,7694 + x = z + n \cdot 9,3074 \tag{b}$$

$$2\text{Cl}^- : 13,5329 + x = n \cdot 35,3871 \tag{c}$$

$$\text{H}_2\text{O} : 1000 + x = z + n \cdot 1000 \tag{d}$$

b und d folgt:

$$n = 0,9995$$

Durch weiteres Einsetzen erhält man:

$$y = 21,8395$$

$$x = 21,8377$$

$$z = 22,3040$$

Im Verrührschritt werden damit 21,8 Mole ($\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) und 21,8 Mole (2NaClO_3) in ein Molteil der Lösung P_{75} eingetragen. Im Resultat des Verrührprozesses werden 0,9995 Molteil der Lösung Q_{25} und 22,3 Mole ($\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) erhalten.

Wenn man die Zusammensetzung der Lösung P_{75} und Q_{25} vergleicht, so ist zunächst ersichtlich, dass die Aufheizung der Lösung Q_{25} zu einer Auskristallisation von NaCl führen muss. Es ist aber auch zu erkennen, dass dann bei 75°C keine $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$ -Sättigung mehr vorliegt. Man muss also bei der Bilanzierung eine geringe Menge $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ als Ausgleich vorsehen. Dies führt zu der Bilanzgleichung 6.12.

$$\begin{aligned}
& 0,9995 [35,3871 (2\text{NaCl}) + 17,0113 (2\text{NaClO}_3) + 9,3074 (\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2) + 1000 (\text{H}_2\text{O})] + \\
& u (\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}) = [13,5329 (2\text{NaCl}) + 17,0016 (2\text{NaClO}_3) + 9,7694 (\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2) + \\
& \quad 1000 (\text{H}_2\text{O})] + v (2\text{NaCl})
\end{aligned} \tag{6.12}$$

$$2\text{Na}^+ : 0.9995 \cdot 35,3871 + 0.9995 \cdot 17,0113 = 13,5329 + 17,0016 + v \quad (\text{d})$$

$$\text{Ba}^{2+} : 0.9995 \cdot 9,3074 + u = 9,7694 \quad (\text{e})$$

$$u = 0,4667$$

$$v = 21,8377$$

Im Resultat des Aufheizprozesses werden 21,8 Mole (2NaCl) erhalten. Zur Korrektur müssen in den Aufheizschritt 0,5 Mole ($\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) eingetragen werden.

Bild 6.8 enthält ein Verfahrensschema für einen Prozess zur Herstellung von Bariumchlorat aus NaClO_3 und $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Bezüglich der Übertragbarkeit in technischen Größenordnungen wird auf die Aussagen unter 6.1 bis 6.3 verwiesen.

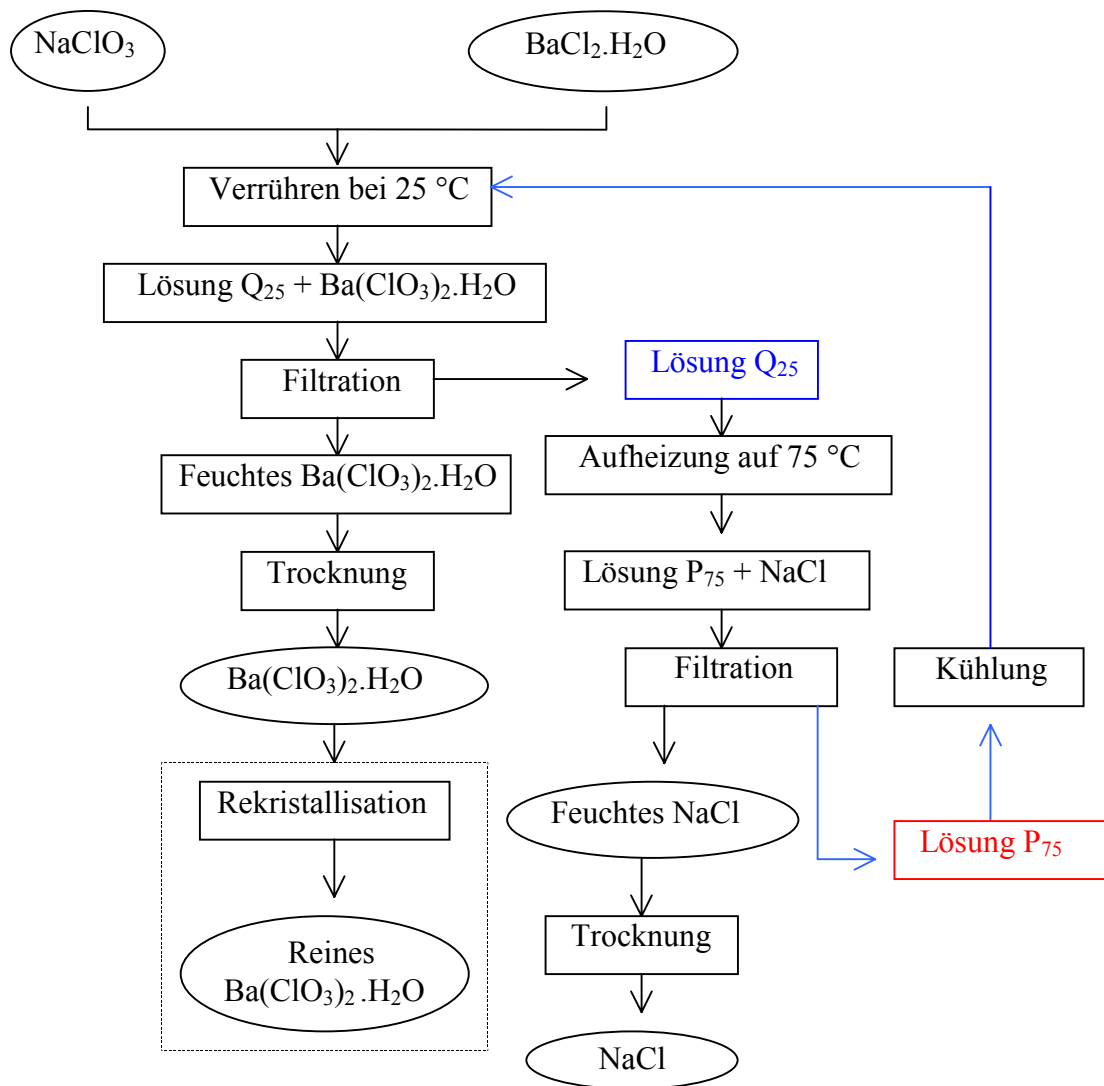


Bild 6.8: Verfahrensschema zur Herstellung von Bariumchlorat aus Natriumchlorat und Bariumchlorid

6.5 Vergleich der Verfahren zur Herstellung von Erdalkalimetallchloraten durch reziproke Umsetzung der entsprechenden Chloride mit Natriumchlorat

Unter 6.1 bis 6.4 wurde gezeigt, dass die Herstellung aller vier Erdalkalimetallchlorate durch polytherme reziproke Umsetzung der entsprechenden Erdalkalimetallchloride mit Natriumchlorat mit theoretisch 100%iger Ausbeute möglich ist.

Bei der Bilanzierung wurde von der vereinfachten Annahme ausgegangen, dass sich die Hydratwassergehalte im Erdalkalimetallchlorid und im Erdalkalimetallchlorat ausgleichen, wobei der Hydratwassergehalt im Erdalkalimetallchlorat als durch die Gleichgewichtsverhältnisse fest vorgegebene Größe angesehen wurde. Wenn diese Annahme wegen des konkreten Rohstoffangebotes an dem jeweiligen Erdalkalimetallchlorid technisch nicht realisierbar sein sollte, muss das zugehörige Verfahrensschema entsprechend modifiziert werden. Für den Fall des geringeren Wassergehaltes im Erdalkalimetallchlorid ist der Ausgleich leicht durch eine Wasserzugabe möglich. Auch der Fall des höheren Wassergehaltes im Erdalkalimetallchlorid ist nicht problematisch. In den abgeleiteten Herstellungsverfahren ist in jedem Fall ein Prozessschritt bei 75 °C vorgesehen. Von 75°C muss wieder auf 25°C abgekühlt werden. Diesen Schritt kann man leicht mit einer partiellen Vakuum Eindampfung verbinden, da der Kühlprozess nach dem Stand der Technik ohnehin als Vakuumkühlung ausgeführt werden würde. Auf die Ergänzung der durch die Vakuumkühlung ausgeführten Wassermengen wird nicht gesondert eingegangen. In ähnlichen Prozessen wird diese willkommene Freiheit bezüglich des Wasserhaushaltes für Waschprozesse genutzt.

Die Tabelle 6.5 enthält ausgewählte Daten zu den 4 abgeleiteten Verfahren. Eine wichtige Größe ist die herstellbare Chloratmenge bezogen auf eine bestimmte Menge Umlauflösung. Aus dieser Sicht sind die Herstellungsverfahren für $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Sr}(\text{ClO}_3)_2$ durchaus gleichwertig. Der Herstellungsprozess für $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ unterscheidet sich nicht nur in der umgekehrten Ausschleusungsfolge ($\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bei 25°C, NaCl bei 75°C) von den Herstellungsprozessen für die anderen Chlorate, somit auch in der etwa doppelten Menge an Umlösung pro kg wasserfreies Chlorat.

Zusammenfassend kann aber eingeschätzt werden, dass mit etwa 0,2 bis 0,5 kg wasserfreies Chlorat pro kg Umlösung durchaus effektive Prozesse vorliegen. Die Temperaturspanne von

25°C bis 75°C ist auch aus energetischer Sicht kein Problem und mit Niederdruckdampf leicht zu realisieren.

Tabelle 6.5: Vergleich der Verfahren zur Herstellung von Erdalkalimetallchloraten durch reziproke Umsetzung von Natriumchlorat mit den jeweiligen Erdalkalimetallchloriden

Herstellungs- Prozess für	Chlorat		Chlorat wasserfrei		Umlauflösung P ₇₅		Umlauflösung Q ₂₅		Kg wasserfreies Chlorat pro kg Umlauflösung Q ₂₅
	Mole	kg	Mole	kg	Molteil	kg	Molteil	Kg	
Mg(ClO ₃) ₂ ·6H ₂ O	76,33	22,85	76,33	14,60	1,4580	54,35	1,0000	31,50	0,46
Ca(ClO ₃) ₂ ·2H ₂ O	91,77	22,30	91,77	19,00	1,1835	64,18	1,0000	41,89	0,45
Sr(ClO ₃) ₂	58,56	14,91	58,57	14,91	1,0000	46,61	1,0000	31,69	0,47
Ba(ClO ₃) ₂ ·H ₂ O	22,30	7,19	22,30	6,79	1,0000	26,19	0,9995	28,59	0,24

7. Zusammenfassung

1. Eine Reihe von Salzen kann vorteilhaft nach dem Prinzip der reziproken Umsetzung $AX + BY = AY + BX$ hergestellt werden, wobei in der Formel A und B zwei verschiedene Kationen und X und Y zwei verschiedene Anionen sind. Technisch wichtige Beispiele für reziproke Umsetzungen sind die Umsetzung von Kaliumchlorid mit Magnesiumsulfat zu Kaliumsulfat und $MgCl_2$ -reichen Lösungen, die Umsetzung von Natriumchlorat mit Kaliumchlorid zu Kaliumchlorat und Natriumchlorid und die Umsetzung von Natriumnitrat mit Kaliumchlorid zu Kaliumnitrat und Natriumchlorid.
2. Grundlage für die Konzipierung und Auslegung von Prozessen zur reziproken Umsetzung sind die Lösungsgleichgewichte in den Vierstoffsystemen des Typs $AX + BY = AY + BX$ /Lösungsmittel, wobei das Lösungsmittel in den bekannten technischen Prozessen praktisch immer Wasser ist. Phasentheoretisch ist immer das stabile Salzpaar das Ziel der reziproken Umsetzung. Besonders vorteilhaft ist die polytherme Verfahrensweise der reziproken Umsetzung. Bei dieser Verfahrensweise wird bei einer Temperatur das eine Salz und bei einer höheren oder tieferen Temperatur das andere Salz bei dem Prozess ausgeschleust. Polytherme reziproke Umsetzungen laufen mit 100 %iger Ausbeute ab.
3. Abgesehen vom Calciumchlorat ist der Bedarf an den anderen Erdalkalimetallchloraten recht klein. Für die Herstellung dieser Salze gibt es in der Literatur eine Reihe von Vorschlägen, jedoch keine Vorschläge, die auf der Basis der Kenntnis entsprechender Phasengleichgewichte eine optimale polytherme reziproke Umsetzung beinhalten. Eine polytherm reziproke Umsetzung wäre in diesem Fall darum besonders vorteilhaft, weil man dann nur einen elektrolytischen Prozess zur Herstellung eines Chlorat-„Leitsalzes“ hätte, aus dem die Erdalkalimetallchlorate, wie jetzt bereits das Kaliumchlorat, hergestellt werden könnten.
4. Aus der Fragestellung, ob das vorteilhafte Prinzip der polythermen reziproken Umsetzung auch für die Herstellung der Erdalkalimetallchlorate eingesetzt werden kann, ergab sich die Aufgabenstellung für die vorliegende Arbeit:
 - Untersuchung der Phasengleichgewichte in den reziproken Salzpaaren $MCl_2 + 2 NaClO_3 = M(ClO_3)_2 + 2 NaCl/H_2O$ ($M = Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$) bei 25°C, 50°C und 75°C,

- Versuch der Ableitung von Herstellungsprozessen für die Erdalkalimetallchlorate nach dem Prinzip der polythermen reziproken Umsetzung aus den bestimmten Phasendiagrammen,
 - Charakterisierung der Erdalkalimetallchlorat(hydrat)e insbesondere mit thermoanalytischen Methoden, um Aussagen über die Möglichkeiten zur Herstellung der wasserfreien Salze zu erhalten.
5. Zu den Lösungsgleichgewichten in den reziproken Salzpaaren $MCl_2 + 2NaClO_3 = M(ClO_3)_2 + 2 NaCl/H_2O$ liegen in der Literatur bis auf eine Angabe zum System $BaCl_2 + 2 NaClO_3 = Ba(ClO_3)_2 + 2NaCl/H_2O$ bei 20°C keine Daten vor. Bei den ternären Randsystemen ist der Untersuchungsstand in der Literatur differenziert. Rein chloridische Randsysteme, sowohl binäre als auch ternäre, sind gut untersucht. Über die erdalkalimetallchlorathaltigen ternären Randsysteme liegt dagegen kaum Material vor.
 6. Mit der isothermen Rührmethode wurden die Zwei- und Dreisalzparagenesen der reziproken Salzpaare $MCl_2 + 2 NaClO_3 = M(ClO_3)_2 + 2 NaCl/H_2O$ ($M = Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$) bei 25°C, 50°C und 75°C bestimmt. Von den gehaltenen Gleichgewichtslösungen erfolgte die Bestimmung der Löslichkeiten (chemische Analyse), der Dichten und der Viskositäten. Die festen Phasen wurden vorzugsweise mit der Röntgendiffraktometrie auf ihre mineralogische Zusammensetzung untersucht. Die chemische Analyse umfaßte die Bestimmung der Chlorid-, der Chlorat- und der Erdalkalimetall-Gehalte. Die Natriumgehalte wurden aus der Differenz der Kation- und Anionenäquivalenz berechnet.
 7. Bei den vier reziproken Salzpaaren handelt es sich um sehr einfache Systeme. In den drei Isothermen der vier Systeme treten jeweils nur vier Salze auf: Natriumchlorid, Natriumchlorat, ein Erdalkalimetallchloridhydrat und ein Erdalkalimetallchlorat(hydrat). Eine Ausnahme davon gibt es nur in der 25°C Isotherme des Systems $CaCl_2 + 2 NaClO_3 = Ca(ClO_3)_2 + 2 NaCl/H_2O$. Hier treten im Bereich der Erdalkalimetallchloridsättigung im chloridreichen Gebiet $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ und im chloridärmeren Gebiet $CaCl_2 \cdot 4H_2O$ auf. In allen vier untersuchten Systemen sind die Salzpaare Erdalkalimetallchlorat(hydrat)-Natriumchlorid die stabilen Salzpaare. Die stabilen Salzpaare befinden sich bei den vier Systemen und den jeweils drei untersuchten Temperaturen jedoch fast ausschließlich im Übergangsintervall. Lediglich im System $SrCl_2 + 2 NaClO_3 = Sr(ClO_3)_2 + 2 NaCl/H_2O$ schneidet die Diagonale $Sr(ClO_3)_2$ -Ecke - $2NaCl$ -Ecke bei 75°C den Dreisalzpunkt

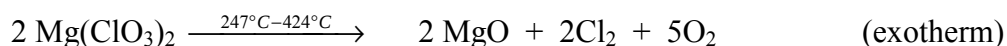
$\text{SrClO}_3\text{-NaClO}_3\text{-NaCl}$. Wenn sich die reziproken Salzpaare im Übergangsintervall befinden, muss jeweils ein isotherm invarianter Dreisalzpunkt inkongruent gesättigt sein. In den Systemen $\text{MCl}_2 + 2 \text{NaClO}_3 = \text{M}(\text{ClO}_3)_2 + 2 \text{NaCl/H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}$) sind dies die Dreisalzpunkte $\text{NaCl-NaClO}_3\text{-Erdalkalimetallchlorat(hydrat)}$, im System $\text{BaCl}_2 + 2 \text{NaClO}_3 = \text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 + 2 \text{NaCl/H}_2\text{O}$ dagegen die Dreisalzpunkte $\text{NaCl-BaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O-BaClO}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$.

8. Im System $\text{MgCl}_2 + 2 \text{NaClO}_3 = \text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 + 2 \text{NaCl/H}_2\text{O}$ dominieren die Erdalkalimetallsalze. Das führt im Phasendiagramm zu großen Feldern der Natriumsalze und zu kleinen Feldern der Erdalkalimetallsalze. Mit steigender Temperatur nehmen die MgClO_3 -Löslichkeiten zu. In diesem System treten im untersuchten Temperaturbereich folgende Bodenkörper auf: NaCl , NaClO_3 , $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (25°C), $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (50°C) und $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (75°C).
9. Das System $\text{CaCl}_2 + 2 \text{NaClO}_3 = \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 + 2 \text{NaCl/H}_2\text{O}$ ist dem magnesiumhaltigen System sehr ähnlich. Es treten die Bodenkörper NaCl , NaClO_3 , $\text{CaCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (25°C), $\text{CaCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (25°C), $\text{CaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (50°C , 75°C), $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (25°C , 50°C) und $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ (75°C) auf.
10. Im System $\text{SrCl}_2 + 2 \text{NaClO}_3 = \text{Sr}(\text{ClO}_3)_2 + 2 \text{NaCl/H}_2\text{O}$ dominieren die Erdalkalimetallsalze weniger stark als im magnesiumhaltigen und calciumhaltigen System. Neben NaCl und NaClO_3 treten $\text{SrCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (25°C , 50°C), $\text{SrCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (75°C) und $\text{Sr}(\text{ClO}_3)_2$ als Bodenkörper auf.
11. Das reziproke Salzpaar $\text{BaCl}_2 + 2 \text{NaClO}_3 = \text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 + 2 \text{NaCl/H}_2\text{O}$ unterscheidet sich deutlich von den drei anderen Systemen. Wegen der geringen Löslichkeit der Bariumsalze dominieren hier die Natriumsalze. Das führt zu großen Feldern für die Bariumsalze und zu kleinen Feldern für die Natriumsalze im Phasendiagramm. NaCl , NaClO_3 , $\text{BaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2\cdot \text{H}_2\text{O}$ treten bei allen drei Untersuchungstemperaturen als Bodenkörper auf.
12. Aus den IR- und Ramanuntersuchungen ergibt sich, dass das Chloration ClO_3^- C_{3v} -Symmetrie hat und insgesamt vier Grundschnwingungen: Zwei symmetrische Grundschnwingungen zur Hauptsymmetrieachse des Moleküls (A_1) und zwei zweifach entartete

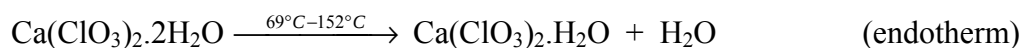
(E). Die Erdalkalimetallchloratkationen haben keinen großen Einfluss auf die IR- und Ramanschwingungsfrequenzen des Chlorations.

13. Aus den thermoanalytischen Untersuchungen ergeben sich folgende Abbaufolgen:

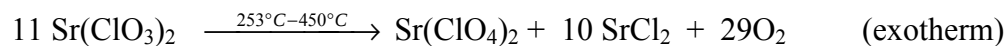
Mg(ClO₃)₂·6H₂O



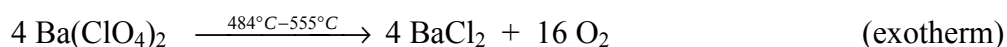
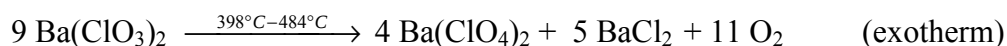
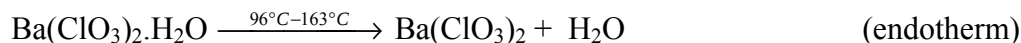
Ca(ClO₃)₂·2H₂O



Sr(ClO₃)₂



Ba(ClO₃)₂·H₂O



Die technische Entwässerung von Mg(ClO₃)₂·6H₂O, Ca(ClO₃)₂·2H₂O und Ba(ClO₃)₂·H₂O sollte danach möglich sein.

14. Da die Salzpaare Erdalkalimetallchlorat(hydrat)-NaCl in allen vier Systemen die stabilen Salzpaare sind, sind reziproke Umsetzungen zur Herstellung von Erdalkalimetallchloraten und Natriumchlorid aus Natriumchlorat und Erdalkalimetallchlorid in allen vier Fällen möglich. Auf der Basis der Gleichgewichtsuntersuchungen kann eine Ableitung von Prozessen zur Herstellung der Erdalkalimetallchlorate erfolgen.

Die Prozesse zur Herstellung von Magnesiumchlorat (Mg(ClO₃)₂·6H₂O), Calciumchlorat

($\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) und Strontiumchlorat ($\text{Sr}(\text{ClO}_3)_2$) sind durch das Verrühren von Natriumchlorat mit dem jeweiligen Erdalkalimetallchlorid in einer rückgeführten Lösung bei 75°C mit dem Anfall von Natriumchlorid und einer erdalkalimetallchloratreichen Lösung gekennzeichnet. Die erdalkalimetallchloratreiche Lösung wird anschließend abgekühlt. Dabei werden das Erdalkalimetallchlorat und die rückzuführende Lösung erhalten.

Bariumchlorat ($\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) wird durch Verrühren von Natriumchlorat und Bariumchlorid in einer rückgeführten Lösung bei 25°C erhalten. Das erhaltene Bariumchlorat ($\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) wird abfiltriert und die Mutterlösung auf 75°C aufgeheizt. Dabei kristallisiert Natriumchlorid aus. Die Mutterlösung der NaCl-Kristallisation wird abgekühlt und zurückgeführt.

Alle vier Prozesse laufen theoretisch mit 100%iger Ausbeute ab. Als Maß für die Tragfähigkeit der vorgeschlagenen Prozesse wird die Größe kg hergestelltes wasserfreies Chlorat pro kg Umlauflösung eingeführt. Mit 0,46 kg $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2$, 0,45 kg $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$, 0,47 kg $\text{Sr}(\text{ClO}_3)_2$ und 0,24 kg $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$ pro kg Umlauflösung werden die Prozesse als günstig eingeschätzt.

8. Literaturverzeichnis

- [1] Vogel, R.: Die heterogenen Gleichgewichte, 2. Auflage, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.G., Leipzig 1959
- [2] Findlay, A.: Die Phasenregel und ihre Anwendungen, 9. Auflage, Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1958
- [3] Matthes, F.; Wehner, G.: Anorganisch-technische Verfahren, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1969
- [4] Autorenkollektiv: Anorganisch-technische Chemie, 4. Auflage, Verlag für Grundstoffindustrie GmbH, Leipzig 1990
- [5] Vasu, K.I.; Narasimham, K.C.; Pushpavanam, S.; Mohan, S.: INP 172329 (1993)
- [6] Pushpavanam, S.; Mohan, S.; Vasudevan, S.; Rivichandran, S.; Narasimham, K.C.: Bull. Electrochem. 6, 4 (1990) 422-3
- [7] Bairamov, F.G.; Aliev, A.B.; Mustafaev, L.S.; Gasanov, Y.G.: Uch. Zap. Azerb. Un-t, Ser. Khim. N. 1 (1978) 10-13
- [8] Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol.A6, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1986
- [9] Higgins, C.L.: J. Soc. Chem. Ind. 6 (1887) 249
- [10] Lunge, G.; Landolt, L.: ch. Ind. 8 (1885) 341
- [11] Cunningham, G.L.: AP 2047549 (1934); Mathieson Alkali Works. Inc.
- [12] Cunningham, G.L.: AP 2008388 (1934); Mathieson Alkali Works. Inc.
- [13] Wildermann, M.: DP 449583 (1921)
- [14] Wächter, A.: J. pr. Ch. 30 (1843) 325
- [15] Amiel, J.: C. r. 198 (1934) 1033
- [16] Carlson, B.: Festschrift Peter Klason, Stockholm (1910) 256
- [17] Billiter, J.: Technische Elektrochemie, 2. Auflage, 2. Band, Halle 1924
- [18] Bechtel, K.; Stroetzel, H.: DP 688368 (1934/40); Feldmühle Papier- und Zellstoffwerke A.G.
- [19] Shah, B.: J. sc. ind. Res. (India) 4 (1945) 241-3
- [20] DP: 446163 (1922/27); A. Borsig GmbH
- [21] Thumm, K.: Z. anorg. Chem. 35 (1922) 433-4
- [22] Heath, S.B.: USP: 1854405 (1930/32); Dow Chemical Co.
- [23] Bechtel, K.: DP: 596803 (1932/34); Feldmühle Papier- und Zellstoffwerk A.G.
- [24] Heath, S.B.: USP: 1949204 (1932/34); Dow Chemical Co.

- [25] BP: 615438 (1949); Solvay & Cie
- [26] BP: 601928 (1948); Solvay & Cie
- [27] Cunningham, G.: USP 2075179 (1934/37); Mathieson Akali Works
- [28] Ehret, W.F.: J. Am. Soc. 54 (1932) 3126-34
- [29] Ehrhardt, U.: DP 549645 (1930/32); I.G. Farbenindustrie A.G.
- [30] DP: 583106 (1931/33); I.G. Farbenindustrie A.G.
- [31] Couleru, M.: DP 195639 (1905)
- [32] Ratig, F.: DP 202500 (1906)
- [33] Vasudevan, S.; Mohan, S; Pushpavanam, S; Narasimham, K.C.: Bull. Electrochem.
9 (1993) 639-41
- [34] Pierron, P.: Bull. Soc. Chim. 5, 8 (1941) 664-70
- [35] ÖP: 151949 (1937); Sovay & Cie
- [36] Cunningham, G.L: USP 2075179 (1934)
- [37] Linke, W.J.: J. Am. Chem. Soc. 75 (1953) 5797
- [38] DP 89844 (1896); Elektrizitäts-A.G. Vormalis Schuckert & Co.
- [39] Crace-Calvert, F.: Quart. J. Chem. Soc. 3 (1851) 107
- [40] Chenevix, C.; Vauquein, L.N.: Ann. Chim. 93 (1815) 318
- [41] Wächter, A.: J. pr. Ch. 30 (1843) 323
- [42] Munroe, T.B.: Chem. met. Eng. 23 (1920) 188
- [43] Duflos, A.: Arch. Pharm. 73 (1840) 306
- [44] Thompson, L.: J pr. Ch. 43 (1848) 73
- [45] Böttger, W.: Lieb. Ann. 57 (1846) 138
- [46] Brandau, M.: Lieb. Ann. 151 (1869) 361
- [47] Lunge, G.: Handbuch der Soda-Industrie und ihrer Nebenzweige, 3. Auflage,
3. Band, Braunschweig 1909
- [48] Grossmann, J.: J. Soc. Chem. Ind.15 (1896) 158
- [49] Zimin, V.M.; Adaev, E.I.; Mazanko, A.F.; Grabenik, V.Z.; Dubrov, Y.V.;
Babenko, V.E.; Spiridanov, S.G.; Solovleva, T.A.; Bobrin, V.S.:
Otkrytiya, Izobret., Prom. Obraztsy, Tovarnye Znaki 39 (1983) 94
- [50] Arifov, Z.; Zhivolupov, A.A.; Filatov, L.N.; Shavochkin, B.I.; Shur, V.A.; Pekler,
A.M.; Zitler, A.G.: Otkrytiya, Izobret., Prom. Obraztsy, Tovarnye Znaki
9 (1983) 68
- [51] Antonov, I.V.: Vestn. S-kh. Nauki Kaz. 2 (1982) 34-6

- [52] Imamaliev, A.I; Bar'etas, P.K.; Tashkulov, S.T.; Arslanov, N.A.; Turakhodzhaev, T.I; Filushkina, L.V.; Akbarov, K.A.: *Khlopkovodstvo* 7 (1973) 31-2
- [53] Prokof'ev, A.A.; Bukina, N.V.: *Prikl. Biokhim. Mikrobiol* 8, 4 (1972) 402-6
- [54] Ullmanns Encyklopädie der technische Chemie, 3. Auflage, 5. Band, Urban & Schwarzenberg, München - Berlin 1954
- [55] Fabry, J.: *Ungar.P* 128800 (1941)
- [56] Virtanen, A.I.: *Finn.P* 16651 (1933/1935); *Andels-Smörexportaffären Valio MBT*
- [57] *FP* 994191 (1949/51); *Armour & Co.*
- [58] Levy, R.M.; Brennan, J.E.: *USP* 2477631 (1949): *Escusta Paper Corp.*
- [59] Taylor, M.C.: *USP* 1930781 (1932/33); *Mathieson Alkali Works*
- [60] Taylor, M.C.: *USP* 2071091 (1936/37); *Mathieson Alkali Works*
- [61] Remy, H.: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 2. Auflage, 1. Band, Akademie Verlagsgesellschaft Geest & Portig kG, Leipzig 1960
- [62] Meyerhoffer, W.; Saunders, A.P.: *Z. phys. Chem.* 31 (1899) 381
- [63] Gerlach, G.T.: *Chem. Ind.* 9 (1886) 241
- [64] Cornec, E.; Krombach, H.: *Ann. Chimie.*, 10, 18 (1932) 5
- [65] Cohen-Adad, R.; Valee, P.: in *Solubility Data Series*, Vol. 47, Pergamon Press, Oxford 1991
- [66] De Coppet, L.C.: *Ann. Chim. Phys.* 4, 25 (1872) 511
- [67] Matignon, C.: *Bull. Soc. Chim.* 4, 5 (1909) 477
- [68] Rodebush, W.H.: *J. Am. Soc.* 40 (1918) 1208
- [69] Linke, W.F.: *Solubilities Inorganic and Metal-Organic Compounds*, Vol. II, American Chemical Societies, Washington 1965, 1014-1015
- [70] Le Blanc, M.L.; Schmandt, W.: *Z. phys. Chem.* 77 (1911) 614-638
- [71] Bell, H.C.: *J. Chem. Soc.* 123 (1923) 2712-3
- [72] Il'inskij, V.P.: *J. russ. Phys.-chem. Ges.*: 54 (1922) 29
- [73] Cunningham, G.L.; Oey, T.S.: *J. Am. Chem. Soc.* 77 (1955a) 4498-9
- [74] Billiter, J.: *Monatsch. Chem.* 41 (1920) 287-95
- [75] Nallet, A.; Paris, R.A.: *Bull. Soc. Chim. France* (1956) 488-94, 494-97
- [76] Di Capua, C.; Scaetti, U.: *Gazz. Chim. Ital.* 57 (1927) 391-9
- [77] Oey, T.S.; Koopman, D.E.: *J. Phys. Chem.* 62 (1958) 755-6
- [78] D'Ans, J.: *Die Lösungsgleichgewichte der Systeme der Salze ozeanischer Salzablagerungen*, Verlagsgesellschaft für Ackerbau, Berlin 1933
- [79] Van't Hoff, J.H.; Meyerhoffer, W.: *Z. phys. Ch.* 27 (1897) 84, 87

- [80] Sieverts, A.; Müller, E.L.: Z. anorg. Ch. 200 (1931) 312-315
- [81] Roozeboom, H.W.B.: Z. phys. Ch. 4 (1889) 31-65
- [82] Pelling, A.J.; Robertson, J.B.: South. African. J. Sci. 21 (1924) 196
- [83] Basset, H.; Barton, G.W.; Foster, A.R.; Pezternan, R.J.: J. Chem. Soc. (1933) 151-165
- [84] Druzhinin, I.G.; Shepelev, A.I.: Doklady Akad. Nauk. SSSR 72 (1950) 703-6
- [85] Prutton, C.F.; Tower, O.F.: J. Am. Soc. 54 (1932) 3040/7
- [86] Klein, O.; Svanberg, O.: Medd. Vatenkapsakad. Nobel. Inst. 1 (1920) 4
- [87] Lannung, A.: Z. anorg. Chem. 228 (136) 1-18
- [88] Kessis, J.J.: C.r. 264 (1967) 2141
- [89] Benrath, A.: Z. anorg. allg. Chem. 247 (1941) 149
- [90] Benrath, A.: Z. anorg. allg. Chem. 163 (1927) 396
- [91] Richards, T.W.; Ingve, V.: J. Amer. Soc. 40 (1918) 89-95
- [92] Collins, E.M.; Menzies A.W.: J. Phys. Chem. 40 (1936) 379-397
- [93] Titov, A.V.: Žurnal obščej. Chim. 4 (1934) 567
- [94] Tilden, W.A.: J. Chem. Soc. 45 (1884) 269
- [95] Pelling, A.J.; Robertson, J.B. Calice 8 (1927) 532
- [96] Harkins, W.D.; Paine, H.M.: J. Am. Soc. 38 (1916) 2709
- [97] Kirginzew, A.M; Truschnikowa, L.M.; Lavrent'eva, W.G.: Rastvorimost neorganiceskich veshchestv v vode (Spravočnik) Izdatelstvo "Chimija", Leningradskoje otdelenie (1972) 21, 22, 25, 27
- [98] Menzies, A.W.C.: J. Am. Chem. Soc. 58 (1936) 934-7
- [99] De Coppet, L.C.: Z phys. Chem. 22 (1892) 239
- [100] Etard, A.L. : Ann. Chim. Phys. 7, 2 (1894) 503
- [101] Benrath, A.; Lechner, K.: Z. anorg. Chem. 244 (1940) 359-76
- [102] Eddy, R.D.; Manzies, A.W.C.: J. Phys. Chem. 44 (1940) 207-35.
- [103] Engel, R.: Ann. chim. Physy. 6, 13 (1888) 348-5
- [104] Meusser, A.: Ber. dtsch. chem. Ges. 35 (1902) 1414
- [105] Mylius, F.; Funk, R.: Ber. dtsch. chem. Ges. 30 (1897) 1716
- [106] Wächter, A.: J. pr. Ch. 30 (1843) 325
- [107] Naumann, A. Ber. 37 (1905) 4328
- [108] Egorov, V.S.: J. Gen. Chem. USSR 1 (1931) 1266
- [109] Miyamoto, H.: in Solubility Data Series, Vol. 14, Pergamon Press, Oxford 1983
- [110] Mazzetti, C.: Ann. Chim. Appl. 19 (1929) 273-82

- [111] Chenevix, R.: *Gilb. Ann.* 12 (1803) 416-49
- [112] Anschütz, A.: *Dissertation, Freiburg* (1906)
- [113] Trautz, M.; Anschütz, A.: *Z. phys. Ch.* 56 (1906) 238
- [114] Clausen, H.: *Ann. Phys.* 4, 37 (1912) 61
- [115] Egorov, V.S.: *Trudy G.I.P.X.* 23 (1935) 85
- [116] Easlavskii, I.I.: *Trudy G.I.P.X.* 23 (1935) 65
- [117] Osaka, Y.; Nishio, T.H.: *Bull. Chem. Soc. (Japan)* 5 (1930) 181-3
- [118] Yusupov, A. K.; Kucherov, K.; Amonov, Z.A.; Tukhtaev, S.; Davirov, A., Z.:
Neorg. Khim. 4, 39 (1994) 701-2.
- [119] Yusupov, A. K.; Kucharov, K.H.; Tukhtaev, S.; Aminov, Z.: *Uzb. Khim. Zh.* 2
(1990) 86-7.
- [120] Makarov, S.Z.; Vol'nov, I.I.: *Izvest. Akad. Nauk. SSSR* (1951)
- [121] Di Capua, C.; Bertoni, A.: *Gazz. Chim. Ital.* 58 (1928) 250
- [122] Ricci, J.E.; Freedman, A.J.: *J. Am. Chem. Soc.* 74 (1951) 1769-73
- [123] D'Ans, J.; Sypiena, G.: *Kali* 36, 95 (1942)
- [124] D'Ans, J.: *Kali* 10, 152 (1915)
- [125] Kurnakov, N.S.; Zemcuznyj, S.F.: *Z. anorg. Chem.* 140 (1924) 153
- [126] Takegami, S.: *Mem. Coll. Sci., Kyoto Imp. Univ.* 4 (1921) 317-342
- [127] Keitel, H.; Gerlach, H.: *Kali* 7 (1923) 262
- [128] Lelmbach, G.; Pfeiffenberg, A.: *Caliche* 11 (1929) 64, 73, 351, 389, 439
- [129] Kurnakov, N.S.; Osokoreva, N.A.: *Trudy GIPCh* 16 (1932) 39
- [130] Bergman, A.G.; Koloskova, Z.A.: *Dombrovskaja Za nedra Volgo-Prikaspija*
2 (1937) 312
- [131] Nikolaev, V.I.; Burovaja, E.E.: *Izv. AFChA AN SSSR* 10 (1938) 248
- [132] Rode, T.: *Izv. SFChA AN SSSR* 14 (1941) 397
- [133] Van't Hoff, J.H.; *Z. anorg. Chem.* 47 (1905) 247
- [134] Debler, E.: *Dissertation, Erlangen, CTP* 45 (1913)
- [135] Küneth, F.: *Dissertation, Erlangen, CTP* 29 (1913)
- [136] Sieverth, A.; Müller, H.: *Z. anorg. Chem.* 189 (1930) 254-256
- [137] Pel'š, A.D.: *Handbuch der Versuchsdaten zur Löslichkeit von Wasser-Salz-*
Mehrstoffsystemen, 1. Band, Izdatel'stvo "Chimija", Leningrad 1973
- [138] Majima, K.; Tajima, M.; Oka, S.: *Bull. Soc. Sea Water Sci., Japan* 3 (1969) 23, 116
- [139] Frowein, F.: *Z. anorg. Chem.* 39 (1926) 1491-93
- [140] Janat'eva, O.K.: *ŽPCh.* 7, 19 (1946) 719-721

- [141] Igelsrud, J.; Thompson, T.: J. Am. Chem. Soc. 58 (1936) 321
- [142] Il'inskiĭ, V.P.; Varypaev, N.A.; Gitterman, K.E.; Schmidt, N.E.: Tudy Solyan. Labor. AN SSSR 7, 8, 10 (1936)
- [143] Lukjanova, E.I.; Šojchet, D.N.: Trudy GIPCh. 34, 14 (1940)
- [144] Cameron, F.K.; Bell, J.M.; Robinson, W.O.: J. Phys. Chem. 11 (1907) 399
- [145] Družinin, I.G.; Šepelev, A.I.: Trudy Instituta chimii AN KirgSSR 7, 6 (1956)
- [146] Van't Hoff, J.H.: Z. anorg. Chem. 47 (1905) 252
- [147] Van't Hoff, J.H.; D'Ans, J.; Sitzungsber. preuss. Akad. (1905) 91
- [148] Pelling A.J.; Robertson, J.B.: The South African J. of Sci. 20 (1923) 236-240
- [149] Assarsson, G.O.: J. Am. Chem. Soc. 72 (1950) 1437
- [150] Mills, R.V.; Wells, R.C.: Bull. U.S. Geol. Survey 693 (1918) 73
- [151] Korolev, V.F.: Trudy Solyan. Labor. AN SSSR 15, 28, 38 (1937)
- [152] Zdanovskij, A.B.: ZPCh. 12, 20 (1947) 1252
- [153] Assarsson, G.O.: Sveriges Geologiska Undersöknig, Stockholm, ser. C, No. 501, 5, 1949
- [154] Kirincev, A.N.; Luk'janov, A.V.: Izv. AN SSSR, ser. Chim. 9 (1966) 1530
- [155] Družinin, I.G.; Kydynov, M.; Zipov'ev, A.A.; Lopina, M.D.: Fiziko-chimičeskaja charakteristika prirodnyh solej mestoroždenij Tjan'-Šanja, izd. "Nauka", str. 21, 1970
- [156] Meyer, T.; Prutton, C.; Lightfoot, W.: J. Am. Chem. Soc. 71 (1949) 1237
- [157] Assarsson, G.O.: J. phys. Chem. 57 (1953) 209
- [158] Kydynov, M.; Lomteva, S.A.; Družinin, I.G.: ZPCh 4, 42 (1969) 773.
- [159] Averina, R.A.: Učenyje zapiski Jaroslavskogo gos. Pedagogič. Isntituta 79 (1970) 169
- [160] Precht, H.; Wittjen, B.: Ber. 14 (1881) 1674
- [161] Findlay, A.; Cruickshank, J.: J. Chem. Soc. (1926) 316
- [162] Schreinemakers, F.; de Bat, W: Z. phys. Chem. 65 (1909) 588
- [163] Karsten, B.: Philosophie der Chemie, C.T.P. (1843) 88-171
- [164] Rüdorff, F.: Ber. 18 (1885) 1161
- [165] Doerffel, K.: Statistik in der analytischen Chemie, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1981
- [166] Otto, M.: Chemometrie Statistik und Computereinsatz, VCH Weinheim 1997
- [167] Stabinger, H.; Leopold, H.; Kratky, O.: DMA-10 Information, Anton Paar K.G., Austria

- [168] Göttner, G.H.; Weber, W.: Zur Viskosimetrie, 7. Auflage, S. Hirzel Verlag, Stuttgart 1965
- [169] Nyquist, R.A.; Putzig, C.L.; Leugers, M.A.: Infrared und Raman Spektral Atlas of Inorganic Compounds and Organic Salts, Volume 1-4, Academic Press, San Diego 1997
- [170] Barth, J.A.: Z. anorg. allg. Chem. 529 (1985) 46-56
- [171] Weidlein, J.; Müller, U.; Dehnicke, K.: Schwingungsspektroskopie, 2. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1981
- [172] Lutz, H.D.; Klüppel, H.J.; Kesterke, H.J.: Z. anorg. allg. Chem. 423 (1976) 83-93

Danksagung

Die Anregung zu diesem Thema erhielt ich von Herrn Prof. Dr. H. Holldorf, dem ich für die wertvollen Hinweise und sein ständiges Interesse am Fortgang der Arbeit sowie die gewährte Unterstützung beim Erarbeiten des Manuskriptes herzlich danke.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Priv.-Doz. Dr.G. Ziegenbalg, der viele Gedanken aufwarf, die für diese Arbeit wichtig waren. An diese Stelle danke ich Herrn Dr. Köhnke und Frau Seifert für die Anfertigung von Röntgenbeugungsspektren der erhaltenen Bodenkörper, Herrn Dr. Seidel und Herrn M.Si. Sumarna für TG-DSC Messungen und Frau Chem. Ing. Moßig für Raman-Spektren Messungen.

Weiterhin danke ich Frau Brüchert, Frau Kunze, Frau Tippner und allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Institut für Technische Chemie, für die jederzeit gewährte Unterstützung.

Nicht zuletzt möchte ich der Indonesischen Regierung und dem DAAD für die Finanzielle Förderung durch das Projekt-PGSM danken.