

Zur Kenntnis des Systems $\text{Na}^+—\text{Ca}^{++}—\text{OH}^-—\text{SO}_4^{--}—\text{H}_2\text{O}$ ¹⁾. I

Die Kaustifizierung des Natriumsulfates

Von H. J. BITTRICH und E. LEIBNITZ

Mit 15 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Die Frage nach der Verwendung der Viskoseendlaugen war uns Anlaß, das Problem der Sulfatkaustifizierung wieder aufzugreifen und im Zusammenhang damit weitere Untersuchungen des quaternären Systems sowie einiger Teilsysteme durchzuführen. Die 1. Mitteilung behandelt die Umsetzung zwischen Na_2SO_4 und $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Nach einer kurzen Literaturübersicht werden einige theoretische Voraussetzungen diskutiert. Die Ergebnisse des experimentellen Teiles zeigen, daß die resignierenden Schlußbemerkungen der bisherigen Veröffentlichungen über dieses Thema zumindest verfrüht waren. Unter Ausnutzung der Bildung von Glauberit als Bodenkörper war es uns möglich, eine fast halbnormale Lauge zu erhalten.

Literaturübersicht

Die Idee, Na_2SO_4 zu kaustifizieren, ist sehr alt und dürfte von SCHEELE stammen. Sie wurde in der Folgezeit oft bearbeitet, aber teils ohne Erfolg, teils mit sehr zweifelhaften Ergebnissen. 1880 veröffentlichten LUNGE und REIS²⁾, 1881 BEVAN und CROSS³⁾ größere Untersuchungen über die Temperatur- und Druckabhängigkeit der Sulfatkaustifizierung. 1921 erfolgte die umfassendste Bearbeitung von NEUMANN und KARWAT⁴⁾, die besonders thermodynamische Beziehungen diskutierten. 1950 erschien eine am Schreibtisch erdachte Bemerkung von VOGEL⁵⁾, die aber Wolfen veranlaßte, das System nochmals zu untersuchen. Die Ergebnisse veröffentlichte 1954 DEMUS⁶⁾, kurz bevor unsere Arbeit abgeschlossen wurde. Eine Zusammenstellung der besten Werte jeder Arbeit bringt Tab. 1.

¹⁾ Unter Verwendung der Inaugural-Dissertation des Erstgenannten an der Karl-Marx-Universität Leipzig 1955.

²⁾ G. LUNGE u. F. REIS, Dinglers polytechn. J. **238**, 69 (1880).

³⁾ E. J. BEVAN u. C. F. CROSS, Dinglers polytechn. J. **242**, 137 (1881).

⁴⁾ B. NEUMANN u. E. KARWAT, Z. Elektrochem. angew. phys. Chem. **27**, 114 (1921).

⁵⁾ F. VOGEL, Chem. Technik **2**, 334 (1950).

⁶⁾ H. DEMUS, Chem. Technik **5**, 302 (1954).

Tabelle 1

Lit.	t °C	% Zersetzung	Normalität Na ₂ SO ₄	Bemerkung
2)	100°	29	0,001	
3)	Zi.-Temp.	35	0,003	
		55	0,003	+ C ₂ H ₅ OH
4)	15°	70	0,1	
5)	Zi.-Temp.	10	1,0	
7)	Zi.-Temp.	15	0,3	+ NaCl

Der Tenor aller Veröffentlichungen ist der: entmutigend und erfolglos.

Wenn wir dieses Problem trotzdem wieder aufgegriffen haben, so deshalb, weil die zitierte Literatur eine ganze Reihe von Fragen offen läßt, die eine Bearbeitung als Beitrag zur möglichen Aufarbeitung der Viskoseendlaugen durchaus rechtfertigte.

Sämtliche bisherigen Veröffentlichungen haben auf 4 Hauptfragen keine befriedigende Antwort erteilt:

1. Welche Bezugsnorm ist für die Beurteilung der Reaktion zu wählen?

2. Wie ist die Konzentrationsabhängigkeit?

3. Wie ist die Temperaturabhängigkeit?

4. Welche Rolle spielt die Bildung von Glauberit?

1. Bisher werden in allen Arbeiten entweder die prozentuale Verteilung der Ionen oder die prozentuale Zersetzung des Na₂SO₄ angegeben. Nach unserer Meinung ist aber nur die erreichbare [OH⁻]-Konzentration interessant, und zwar die effektive, als welche wir die bezeichnen, die nach dem Ausfallen mitgelöster [Ca⁺⁺]-Ionen als Ca(OH)₂ beim Eindampfen oder Einengen wirklich als NaOH in Lösung bleiben kann, also



Z. B. geben NEUMANN und KARWAT⁴⁾ den in Tab. 1 zitierten Wert als maximale Zersetzung an. Sie erreichen dabei eine 0,07n Lauge, während sie aus einer 1,4n Na₂SO₄-Lösung bei nur 11,87% Zersetzung eine 0,18n Lauge erhalten.

2. Aus dem Vorhergehenden ergibt sich bereits die Problematik der Konzentrationsabhängigkeit. Außerdem könnte man erwarten, daß die maximale effektive Laugenkonzentration auf einer Linie des Phasen-

⁷⁾ DRP 140605.

diagrammes des quaternären Systems $\text{Na}^+ - \text{Ca}^{++} - \text{SO}_4^{--} - \text{OH}^- - \text{H}_2\text{O}$ erreicht wird. Daraus ergibt sich die Notwendigkeit, auch mit gesättigten Lösungen von Na_2SO_4 zu arbeiten, was NEUMANN und KARWAT⁴⁾ nur bei 15°C getan haben.

3. Über die Abhängigkeit von der Temperatur geben NEUMANN und KARWAT⁴⁾ ebenfalls widersprechende Angaben. Bei ihren eigenen Untersuchungen finden sie in nicht gesättigten Lösungen einen negativen Einfluß der Temperatur. Sie zitieren aber gleichzeitig, daß das Verfahren bei Salinen Anwendung findet und dort unter Kochen geleitet wird.

4. Schließlich müßte geklärt werden, ob sich in diesem System das Doppelsalz Glauberit, $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$, bildet, und welchen Einfluß diese Bildung ausübt.

Theoretische Betrachtungen

Löslichkeitspolythermen

Abb. 1 zeigt die Polythermen der Systeme, die Ca^{++} -Ionen enthalten. Die hier wie in der ganzen Arbeit benutzte Konzentrationseinheit ist val bzw. millival/1000 g H_2O .

Im Gegensatz zu der Ansicht von DEMUS⁶⁾ ist bis 60°C nicht Kalk, sondern Gips das schwerer lösliche Salz. Der größte Unterschied in den Äquivalentlöslichkeiten besteht bei 0°C , das deshalb

als eine Untersuchungstemperatur gewählt worden ist. Aber noch günstiger liegen die Verhältnisse zwischen Kalk und Glauberit. Hier ist Kalk bis 100°C und sicher auch darüber die leichter lösliche Verbindung. Das gilt auch gegenüber dem labilen Doppelsalz $2 \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Demnach sollte die Bildung von Glauberit die Sulfat-kaustifizierung günstig beeinflussen.

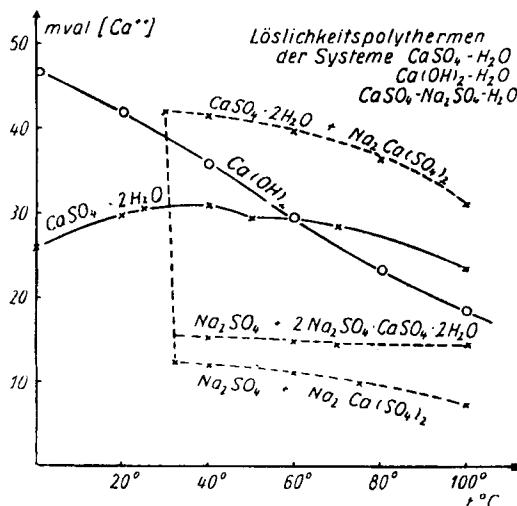


Abb. 1

Massenwirkungsgesetz

Vom Tripelpunkt abgesehen kann die Reaktion als Gleichgewicht zwischen zwei Bodenkörpern mit einem gemeinsamen Kation darge-

stellt werden. In Frage kommen einmal Kalk/Gips, zum anderen Kalk/Glauberit. Die Gleichgewichtskonstanten ergeben sich dann nach der üblichen Berechnung aus den Löslichkeitsprodukten:

$$K_c = \frac{L_{p_{Ca(OH)_2}}}{L_{p_{Ca(SO_4)_2}}} = \frac{[OH^-]^2}{[SO_4^{2-}]}$$

und

$$K_{c'} = \frac{L_{p_{Ca(OH)_2}}}{L_{p_{Na_2Ca(SO_4)_2}}} = \frac{[OH^-]^2}{[Na^+]^2 [SO_4^{2-}]^2} = \frac{[OH^-]^2}{[SO_4^{2-}]^4}.$$

Abb. 2 und Abb. 3 zeigen die Temperaturabhängigkeit der beiden Gleichgewichtskonstanten. K_c nimmt, wie schon von NEUMANN und KARWAT festgestellt, mit steigender Temperatur ab. $K_{c'}$ durchläuft

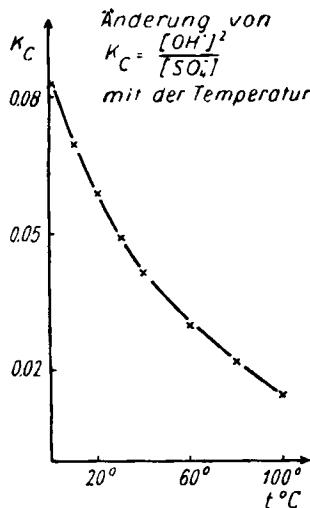


Abb. 2

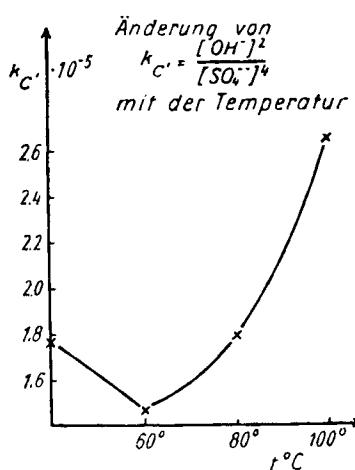


Abb. 3

dagegen bei etwa 80 °C ein Minimum und steigt dann mit der Temperatur wieder an. Diesen Punkt haben NEUMANN und KARWAT⁴⁾ übersehen, da sie infolge fehlender Sättigung an Na_2SO_4 keine Glauberitbildung fanden.

Summierung der Löslichkeitsprodukte

Ausgehend von der Feststellung, daß in einem nonvarianten Punkt

$$\Sigma \log L_{p_i} = 0,$$

schlugen VAN'THOFF und REICHER⁸⁾ eine Methode zur Bestimmung des stabilen Salzpaars vor, die in Abb. 4 auf unser System angewandt

⁸⁾ J. H. VAN'THOFF u. L. Th. REICHER, Z. physik. Chem. 3, 482 (1889).

worden ist. Daraus ist zu sehen, daß bei allen Temperaturen Na_2SO_4 — $\text{Ca}(\text{OH})_2$ das stabile Paar ist. Die Differenz zu der Linie für NaOH — CaSO_4 ist am kleinsten bei dem Umwandlungspunkt $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ — Na_2SO_4 , $32,44^\circ\text{C}$, und bei 0°C . Außer bei VOGEL⁵⁾ war von vornherein klar, daß NaOH und CaSO_4 das instabile Paar sind, aber die Größe der

Differenz könnte von jedem weiteren Versuch abschrecken, wenn nicht die enorme Löslichkeit von NaOH die quantitative Seite dieser Überlegung unzulänglich werden ließe. So zeigt die gestrichelte Linie in Abb. 4, welche Änderung eintritt, wenn statt gesättigter 1 normale NaOH zugrunde gelegt wird. Ohne die theoretische Rechnerei zu übertreiben, kann gesagt werden, daß

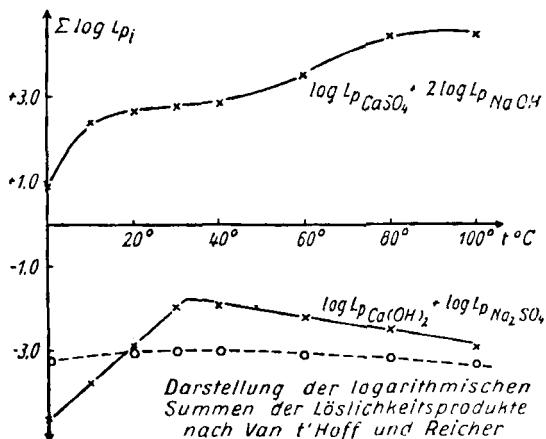


Abb. 4

höhere als die bisher erzielten Konzentrationen an NaOH erreicht werden können.

Wenn an dieser Stelle die theoretischen Betrachtungen abgebrochen werden, so geschieht das nicht zuletzt deshalb, weil sich die verschiedenartige Löslichkeitsbeeinflussung, die sicher eine entscheidende Rolle spielt, noch der Berechnung entzieht. Sie festzustellen, bleibt dem Experiment überlassen.

Experimentelle Durchführung

1. Da Glas als Gefäßmaterial nicht in Frage kam, wurde Kupfer für Reaktionsgefäß und Rührer benutzt.
2. Für die Versuche bei 0°C wurden die Reaktionsgefäß in einem etwa 120 l fassenden Trog miteinem Eis—Wasser-Gemisch gebracht. Alle übrigen Temperaturen wurden mit einem HÖPPLER-Thermostat NB eingestellt. Alle Lösungen wurden isotherm behandelt, um Über- oder Untersättigungen zu vermeiden.
3. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ wurde durch Brennen von CaCO_3 und anschließendes Löschen des CaO hergestellt. Sonst wurden p. a. Chemikalien von Schering, Apolda und Merck benutzt.
4. Während in den bisherigen Arbeiten das Mischen meist durch Schütteln bewerkstelligt wurde, haben wir, da sich sonst leicht Verkrustungen bilden, Rühren bevorzugt. Gelöst wurde zuerst die Na^+ -Verbindung, dann wurde die Ca^{++} -Verbindung dazugegeben.
5. Anfangs wurde die Lösung mit Saugfilternutsche abgesaugt, später wurde sie rasch bei Zimmertemperatur durch eine G 4 abgefritten. Die Rückeinstellung des Gleich-

gewichtetes erfolgt so langsam, daß rasche Temperaturänderungen den Gehalt der Lösung nicht merklich verändern.

6. Auf CO_2 -Abschluß wurde nicht geachtet. Kontrollbestimmungen ergaben etwa 1%.

7. Die Hydroxylionen wurden gegen HCl , die Calciumionen über das Oxalat gegen KMnO_4 titriert. Die Sulfationen wurden mit Benzidin gefällt und der Niederschlag gegen NaOH titriert.

Dabei wurden folgende Fehlergrenzen erreicht (mittl. F.):

1. bei Parallelbestimmungen	1,05%
2. bei 14 gleichen Ansätzen	1,15%
3. beim Vergleich der berechneten Menge Na^+ mit der angesetzten Menge (16 Werte)	0,94%

Die größten Fehler lauten in der gleichen Reihenfolge: 2,4%; 7,3%; 3,4%.

Die Schwierigkeit besteht darin, daß neben sehr viel Sulfat sehr wenig Calcium vorliegt. NEUMANN und KARWAT⁴⁾ haben Ca^{++} nicht bestimmt, sondern nach Angaben von D'ANSELME⁵⁾ über das System $\text{NaOH} - \text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{H}_2\text{O}$ berechnet. Dieser Schluß ist aber, wie später noch gezeigt werden wird, nicht zulässig. Die Summen der Kationen differieren daher auch gegenüber den Summen der Anionen im Durchschnitt um 30 mval bei 15°C.

Alle Bestimmungen wurden eingewogen und wie erwähnt auf mval/1000 g H_2O umgerechnet.

8. Wir haben besonders bei 0°C nicht immer Wert darauf gelegt, das wirkliche Gleichgewicht zwischen Na_2SO_4 und $\text{Ca}(\text{OH})_2$ zu erreichen. Abgesehen davon, daß, wie später noch gezeigt wird, es von dieser Seite kaum zu erreichen ist, wollten wir die einzelnen Variablen der Kaustifizierung in einer auch technisch tragbaren Zeit feststellen. Als solche schien uns 6 Stunden ausreichend, was auch durch das Experiment bestätigt wurde.

Diskussion der Ergebnisse

A. Es bildet sich kein Doppelsalz, als neuer Bodenkörper tritt Gips, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ auf.

1. Die Abhängigkeit der effektiven NaOH -Konzentration von der Normalität an Na^+ zeigen die Abbn. 5 und 6. Unter 0,1n Na^+ findet nur eine beträchtliche Löslichkeitserhöhung des $\text{Ca}(\text{OH})_2$ statt. Mit steigender Normalität nimmt die Konzentration der OH^- -Ionen zu, die der Ca^{++} -Ionen ab, bis bei 0°C bei etwa 0,7n eine auch an Na_2SO_4 gesättigte Lösung erreicht ist. Abb. 6 zeigt, daß die Zunahme der OH^- -Ionenkonzentration bei 25° und 35°C langsamer erfolgt. Sie erreicht bei etwa 2n ein Maximum, das nicht wesentlich über dem von 0°C liegt. Der Verlauf der Ca^{++} -Ionenkonzentration weist auf eine anfängliche Löslichkeiterniedrigung hin, der ab etwa 1n eine gering zunehmende Erhöhung der Löslichkeit folgt. Dieses Verhalten entspricht im wesentlichen dem des Systems $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{CaSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$.

2. Die Rolle, die das Äquivalentverhältnis von $\text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{Ca}(\text{OH})_2$ am Reaktionsbeginn für die OH^- -Ionenkonzentration spielt, ist in Abb. 7

⁵⁾ A. D'ANSELME, Bull. Soc. chim. France III 29, 936 (1903).

dargestellt. Vom Standpunkt der Phasenregel ist sie insofern verständlich, als wir uns bei den meisten Werten auf einer Linie des Phasendiagrammes bewegen. Für die obersten vier Werte der Kurve für $0,72n$ wird eine thermodynamische Deutung später gegeben werden. Hier sei

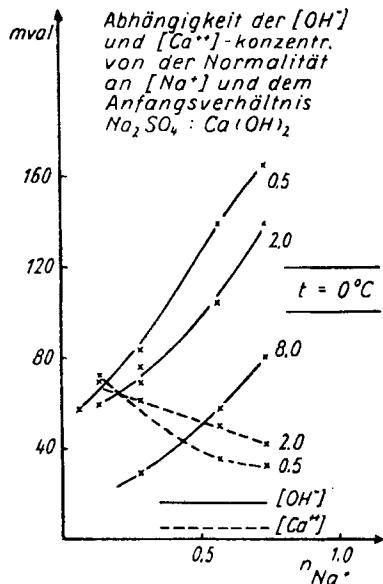


Abb. 5

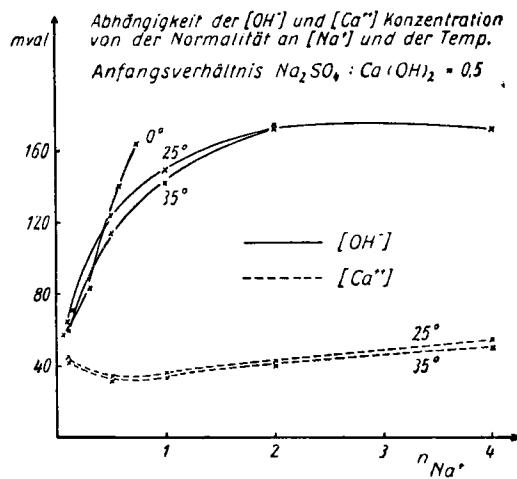


Abb. 6

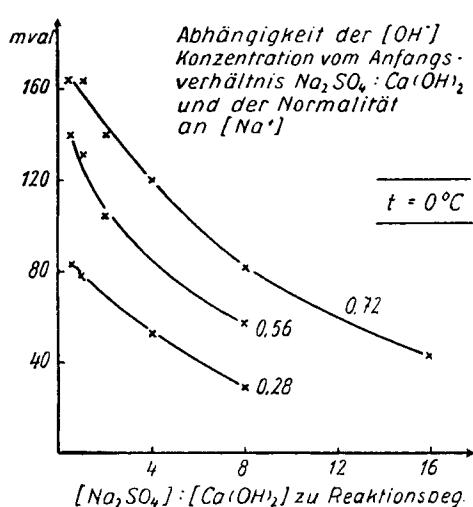


Abb. 7

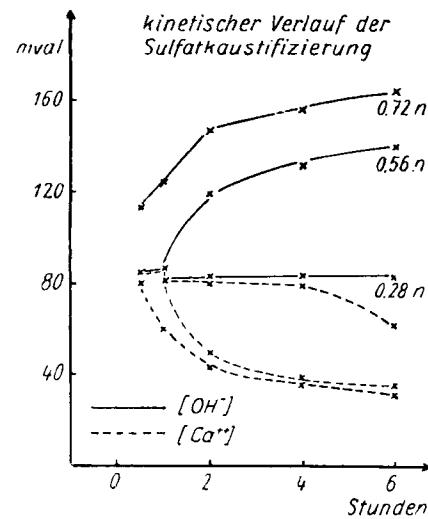


Abb. 8

nur darauf hingewiesen, daß auch an dem Tripelpunkt keine kongruente Lösung vorliegt.

3. Eine Betrachtung der zeitlichen Änderungen der OH^- - und Ca^{++} -Ionenkonzentrationen gibt einen Einblick in die Kinetik der Kausti-

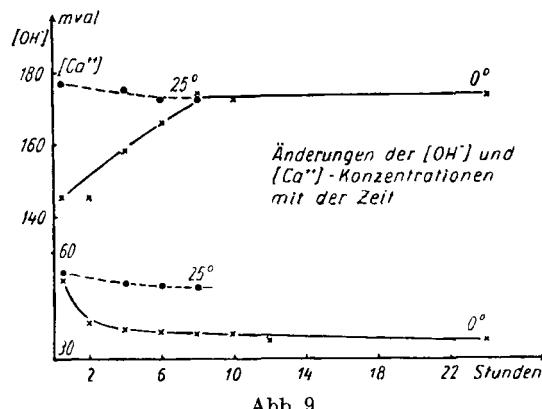


Abb. 9

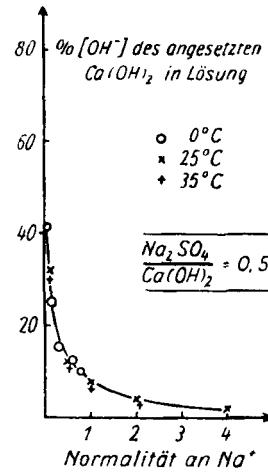


Abb. 10

fizierung. Wie Abb. 8 zeigt, bildet sich in ungesättigter Na_2SO_4 -Lösung zunächst eine übersättigte Lösung von $\text{Ca}(\text{OH})_2$, die gleichzeitig auch an $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ übersättigt ist, und aus der dann der Gips langsam ausfällt, wobei weiterer Kalk in Lösung gehen muß. Abb. 9 zeigt die Gleichgewichtseinstellung. Bei 0°C ist das Gleichgewicht nach etwa 10 Stunden erreicht. Bei 25°C ist der in Abb. 8 dargestellte kinetische Verlauf offensichtlich bedeutend schneller. Eine geringe Abnahme der absoluten Menge an OH^- - und Ca^{++} -Ionen berührte die Konzentration an effektiver NaOH nicht.

4. Schließlich soll noch die Ausbeute an OH^- -Ionen in Lösung, bezogen auf die angesetzte Menge an $\text{Ca}(\text{OH})_2$ betrachtet werden. Abb. 10 zeigt sie in Abhängigkeit von der Normalität an Na^+ . Die Temperatur hat in dem angegebenem Bereich zwischen 0° und 35°C keinen Einfluß. Abb. 11 gibt die Prozente an OH^- -Ionen in Abhängigkeit von dem Äquivalentverhältnis $\text{Na}_2\text{SO}_4:\text{Ca}(\text{OH})_2$ am Reak-

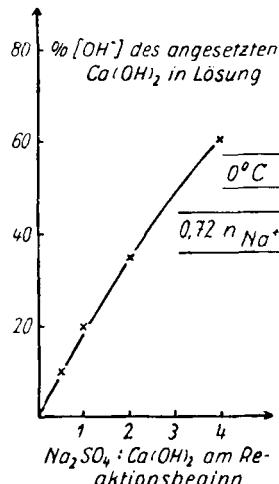


Abb. 11

tionsbeginn¹⁰⁾. Beiden Kurven ist gemeinsam, daß die Werte, die bei ihnen ein Maximum der Ausbeute angeben, gerade ein Minimum an effektiver NaOH bedingen. Legt man Na_2SO_4 als Bezugsnorm zugrunde, so bekommt man ähnliche Ergebnisse. Es ist daher wirklich notwendig, die Gewichte der einzelnen Reaktionspartner genau zu beurteilen. Nach unserer Meinung ist der Gehalt an NaOH maßgebend.

Somit ist zwischen 0° und 35°C bei 6- bis 8stündiger Reaktion maximal eine Lösung erhältlich, die neben 0,16 bis 0,17 val OH⁻ etwa 0,03 bis 0,04 val Ca⁺⁺ und je nach der angesetzten Menge schwankende Äquivalente an Na⁺ und SO_4^{2-} enthält. Die beiden Reaktionspartner sollten im Äquivalentverhältnis von 0,5–1,0 angesetzt werden. Auf Temperaturkonstanz ist nur im Zusammenhang mit der Normalität an Na⁺ zu achten, die möglichst groß (gesättigte Lösung bei 0°C), aber nicht größer als 2n sein sollte.

B. Es tritt das Doppelsalz $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$ als Bodenkörper auf.

War auch das Ergebnis der bis hierher durchgeföhrten Arbeiten besser als frühere, so konnte es doch noch nicht befriedigen. HEROLD¹¹⁾

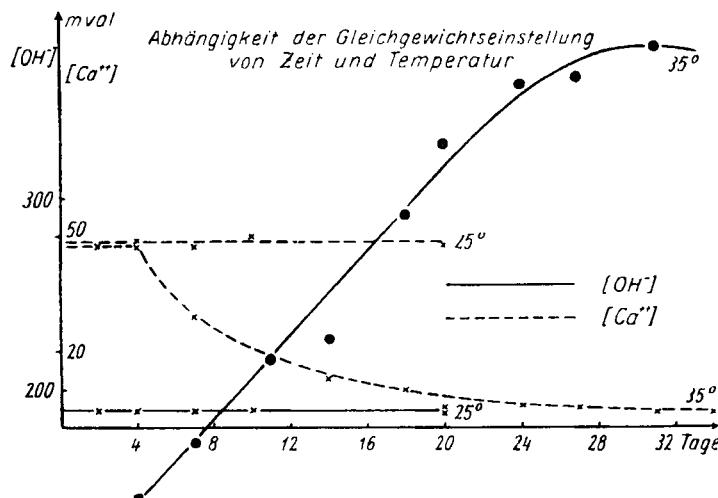


Abb. 12

¹⁰⁾ Die Abhängigkeit läßt sich jeweils durch die Beziehungen

$$\% [\text{OH}^-] = 21,6 \text{ g} - 1,6 \text{ g}^2$$

und

$$\% [\text{OH}] = 7,5 - 12 \log n_{\text{Na}^+} + 8,5 (\log n_{\text{Na}^+})^2$$

wiedergeben, wenn g = $[\text{Na}_2\text{SO}_4]:[\text{Ca}(\text{OH})_2]_{\text{Beg.}}$.

¹¹⁾ J. HEROLD, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 11, 417 (1905).

hatte bei der Kaustifizierung des K_2SO_4 bei Bildung des Doppelsalzes Syngenit eine fast halbnormale Lauge erhalten. Die Glauberitbildung mußte hier ähnliches bewirken. Die Bildungsgrenze des Glauberits liegt nach VAN T'HOFF bei $29^\circ C$. Allerdings stellte D'ANS¹²⁾ fest, daß die Bildung sehr große Verzögerungen erleiden kann. Es mußte also zunächst untersucht werden, wann und ob Glauberit sich bildet. Deshalb wurde ein Ansatz von 3–4 l über einen Monat hinweg kontrolliert. Das Ergebnis zeigt Abb. 12.

Während bei $25^\circ C$ die Konzentrationen der OH^- - und Ca^{++} -Ionen nahezu konstant bleiben, finden bei $35^\circ C$ erhebliche Änderungen beider statt. Sie sind als die Umwandlung des Bodenkörpers Gips in den Bodenkörper Glauberit, wahrscheinlich über das labile Doppelsalz, zu deuten.

Nun war auch klar, warum dieser Prozeß erfahrungsgemäß bei Salinen unter Kochen geleitet wurde. Da Glauberit das Doppelsalz aus Thenardit und Anhydrit ist, mußte seine Bildung durch Temperaturen begünstigt werden, bei denen nicht Gips, der erst sein Kristallwasser

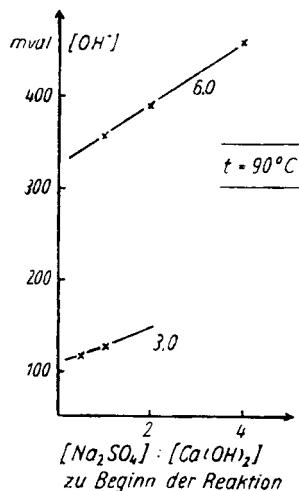


Abb. 13

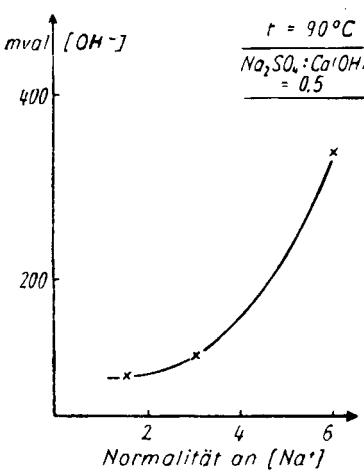


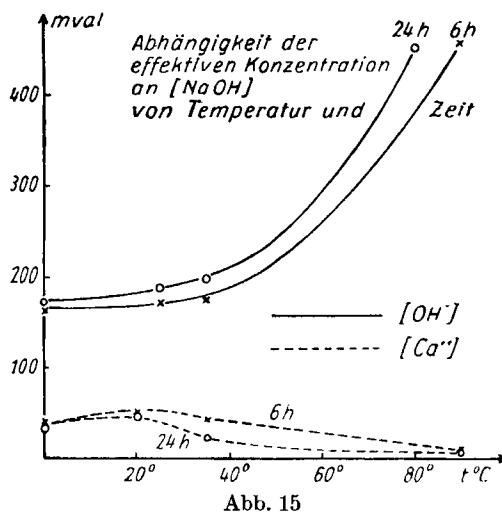
Abb. 14

abgeben mußte, sondern Anhydrit stabiler Bodenkörper ist. Wir machten deshalb einige Versuche bei 80° und $90^\circ C$, deren Ergebnisse Abb. 13 und 14 zeigen.

Die Abbildungen zeigen, daß hier eine Umkehrung der Ergebnisse bei tieferen Temperaturen stattfindet. Das Äquivalentverhältnis $Na_2SO_4 : Ca(OH)_2$ zu Beginn der Reaktion muß möglichst groß sein,

¹²⁾ J. D'ANS, Z. anorg. allg. Chem. **62**, 131 (1909).

desgleichen sollte die Normalität an Na^+ wieder wie bei 0°C nahe der Sättigungskonzentration liegen. Damit ist in bezug auf Kalk eine wesentlich günstigere Materiallage erreicht.



Leider konnten diese Untersuchungen noch nicht zu Ende geführt werden. Eine genaue Festlegung der günstigsten Bedingungen dürfte noch zu wesentlichen Verbesserungen der bisherigen Ergebnisse führen. Immerhin zeigt Abb. 15, welche Steigerung der OH^- -Ionenkonzentration bei höherer Temperatur erreicht werden kann.

Zum Schluß gibt die Tab. 2 eine Zusammenfassung aller Bedingungen und Ausbeuten des günstigsten Ergebnisses.

Tabelle 2

OH_{max}	0,461 n
Ca^{++}	0,007 n
NaOH effektiv	0,454 n
Temperatur	90° C
$\text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{Ca}(\text{OH})_2$ (Beg.)	4,0
n_{Na^+}	5,95 n
Reaktionsdauer	6 Stunden
% OH^- in Lsg.	30,7
% Na^+ als NaOH	7,5

Leipzig, Institut für org.-chem. Industrie und Halle, Technische Hochschule für Chemie Leuna-Merseburg.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. August 1955.