

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

Die 80 °C-Isotherme

Von H. J. BITTRICH und E. LEIBNITZ

Mit 4 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Um die bei der Kaustifizierung des Natriumsulfats erreichbaren oberen $[\text{OH}^-]$ -Konzentrationen festzulegen, wird das Phasendiagramm bei 80 °C gegeben.

Unter Berücksichtigung der 2. Näherung von DEBYE-HÜCKEL und der Theorie der athermischen Lösung nach GUGGENHEIM lässt sich für das Zweibodenkörpereichgewicht Gips, bzw. Anhydrit und Kalk eine bis zur Ionenstärke 9 gültige Gleichgewichtskonstante ermitteln, die mit den bei 25 °C und 35 °C gefundenen Werten korrespondiert.

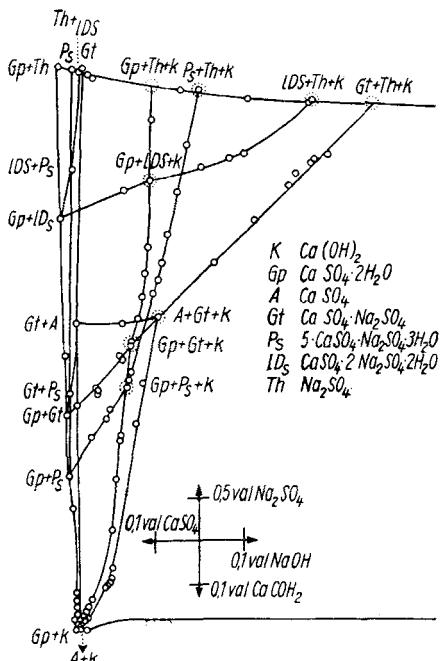


Abb. 1. LÖWENHERZ-Diagramm des Systems $\text{Na}^+ - \text{Ca}^{++} - \text{OH}^- - \text{SO}_4^{--} - \text{H}_2\text{O}$ bei 80°C

Das Phasendiagramm bei 80 °C

Zu den in der IV. Mitteilung¹⁾ genannten Bodenkörpern kommt das sogenannte Pentasalz $5\text{CaSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ hinzu. Es können demzufolge 12 Zweibodenkörperpunkte und 10 Dreibodenkörperpunkte auftreten. Die wichtigsten sind in Tab. 1 gemeinsam mit Werten für die Linien, die Kalkgleichgewichte darstellen, angegeben.

Das System $\text{CaSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ist der Arbeit von HILL und WILLS²⁾ entnommen. Die Werte

1). H. J. BITTRICH u. E. LEIBNITZ, J. prakt. Chem. [4] 14, 218, (1961). (In dieser Arbeit sind weitere Literaturhinweise und andere Angaben zu dem hier behandelten System enthalten.)

2) A. E. HILL u. J. H. WILLS, J. Amer. chem. Soc. 50, 1647 (1928).

Tabelle 1

val/1000 g H ₂ O				K _e	J ^{1/2}	J ^{1/2}	K _{Ath.}	Bodenkörper
Na ⁺	Ca ⁺⁺	SO ₄ ²⁻	OH ⁻		1,56 +	J ^{1/2}		
—	0,047	0,025	0,022	0,0194	0,289	0,156	0,441	CaSO ₄ · 2 H ₂ O + Ca(OH) ₂
0,012	0,042	0,033	0,021	134	303	0,163	270	(Gp) (K)
0,004	0,043	0,027	0,020	148	286	0,155	342	
0,050	0,030	0,058	0,022	0,0083	352	0,184	115	
0,257	0,028	0,243	0,042	73	658	0,293	0,029	
0,513	0,031	0,473	0,071	0,0107	892	0,364	23	
1,06	0,039	1,00	0,095	0,0090	1,271	0,449	0,0185	
1,64	0,044	1,575	0,106	71	578	0,503	0,0085	
2,125	0,047	2,06	0,112	61	796	0,535	50	
2,18	0,046	2,10	0,123	72	816	0,539	38	
2,505	0,040	2,415	0,135	76	942	0,554	38	
2,69	0,046	2,60	0,136	71	2,015	0,564	36	
2,80	0,044	2,71	0,137	69	2,055	0,568	28	
2,91	0,040	2,81	0,139	69	092	0,573	27	
3,22	0,040	3,12	0,140	63	200	0,585	23	CaSO ₄ · Na ₂ SO ₄ + Gp + K
3,25	0,042	3,15	0,141	63	211	0,586	22	(Gt)
3,53	0,041	3,42	0,155	70	303	0,596	23	
3,775	0,030	3,65	0,155	66	376	0,604	20	
4,03	0,030	3,90	0,159	65	454	0,611	10	
5,065	0,030	4,925	0,170	59	752	0,638	0,00098	
5,76	0,040	5,62	0,184	60	2,938	0,653	91	
0,004	0,031	0,014	0,021	0,0315	0,240	0,133	0,900	CaSO ₄ + Ca(OH) ₂
0,012	27	17	22	285	247	137	731	(A) (K)
0,019	27	23	23	230	266	146	629	
0,431	33	0,390	74	140	822	345	0,030	
0,458	32	412	78	143	844	351	29	
0,473	28	420	81	156	852	353	31	
0,541	29	485	85	149	910	368	26	
0,662	27	607	82	111	1,003	391	19	
2,35	39	2,24	0,147	0,0097	878	546	0,004	
3,56	24	3,40	0,180	95	2,30	595	2	CaSO ₄ · Na ₂ SO ₄ + A + K
3,845	0,030	3,70	0,175	0,0083	2,396			5 CaSO ₄ · Na ₂ SO ₄ · H ₂ O
985	27	825	187	91	437			+ K (Ps)
4,17	27	4,00	193	93	492			
50	21	32	197	90	586			
5,00	18	80	216	97	725			
52	11	5,30	235	0,0104	862			
6,17	0,002	92	251	106	3,022			Na ₂ SO ₄ + Ps + K
4,27	0,012	3,99	0,293	0,0215	2,507			CaSO ₄ · Na ₂ SO ₄ +
4,85	0,009	4,48	381	324	666			Ca(OH) ₂
5,30	6	85	453	423	781			

Tabelle 1 (Fortsetzung)

val/1000 g H ₂ O				K _c	J ^{1/2}	$\frac{J^{1/2}}{1,56 + J^{1/2}}$	K _{Ath.}	Bodenkörper
Na ⁺	Ca ⁺⁺	SO ₄ ²⁻	OH ⁻					
5,45	5	99	468	439	820			
5,62	5	5,12	500	488	862			
5,72	0,010	19	542	566	886			
5,30	0,005	5,05	0,259	0,0133	2,80			$\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
5,33	8	12	325	205	83			$+\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Ds)
5,57	9	22	359	247	86			
6,30	3	80	500	431	3,03			$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Ds} + \text{K}$
6,02	0,006	6,015	0,015					$\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4$
6,12	5	5,71	0,214					$\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$
6,21	7	5,84	0,361					

entsprechen 75 °C. Da sich aber die Löslichkeit von Na_2SO_4 in diesem Temperaturbereich nur wenig ändert, ist eine Umrechnung nicht erforderlich.

Die Bodenkörper wurden nach der Methode von SAYRE³⁾ und mit Hilfe der Gleichgewichtskonstanten (Abb. 2) bestimmt. Wegen der stark unterschiedlichen Löslichkeit ist die Methode von SAYRE nicht sehr genau, reicht aber, um die zu den einzelnen Gleichgewichtskurven gehörenden Bodenkörper zu ermitteln.

Die Werte der Tab. 1 sind in Abb. 1 dargestellt. Der Übersicht halber sind nicht alle Zweibodenkörperlinien eingezeichnet. Wie bei 35 °C ist die größte $[\text{OH}^-]$ Ionenkonzentration längs der Glauberit-Kalk Linie zu erreichen. Sie ist größer als 0,5 val/1000 g H₂O; experimentell wurde 0,542 val/100 g H₂O erreicht. Die Linie, längs der Thenardit

Bodenkörper ist, liegt möglicherweise etwas tiefer, da einzelne Punkte übersättigt sein können.

Die Gleichgewichtskonstante

Auf dem in der vorhergehenden Veröffentlichung¹⁾ mitgeteiltem

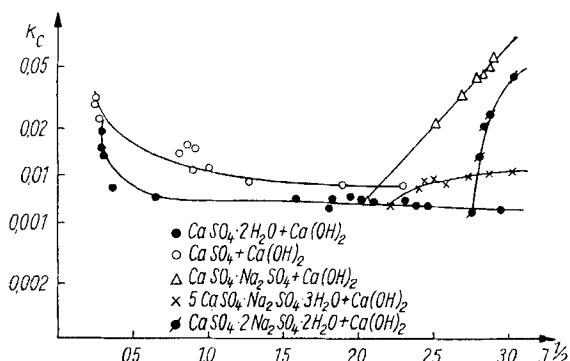


Abb. 2. $\log K_c$ (Gips, bzw. Anhydrit - Kalk) als Funktion der Ionenstärke

³⁾ E. V. SAYRE, J. Amer. chem. Soc. **71**, 3284 (1949).

Weg wurde eine über den ganzen Konzentrationsbereich gültige Gleichgewichtskonstante ermittelt. Abb. 2 zeigt zunächst die Abhängigkeit der nach

$$k_c = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{SO}_4^{2-}]}$$

berechneten Gleichgewichtskonstanten von der Wurzel der Ionenstärke. Gips und Anhydrit geben jeweils deutlich unterschiedliche Kurven. Bei Auftreten von Doppelsalzen nimmt der Wert von k_c mit $I^{1/2}$ wieder zu.

Aus

$$\ln K_a = \ln K_{\text{Ath.}} + m \cdot f(I^{1/2})$$

wurde mit

$$\ln K_{\text{Ath.}} = \ln k_c + \ln \frac{r^2}{n_1 + r n_2} - \frac{(r-1)(n_2 + 2n_1)}{n_1 + r n_2}$$

$$r = 0,875$$

$$f(I^{1/2}) = I^{1/2}/1,56 + I^{1/2}$$

$$n_2 = [\text{OH}^-]$$

$$n_1 = [\text{SO}_4^{2-}]$$

nach Abb. 3 $\ln K_a$ berechnet. Dabei zeigt sich, daß sich für Gips und Anhydrit die gleiche Gerade ergibt. Abb. 4 enthält die 80 °C-Werte

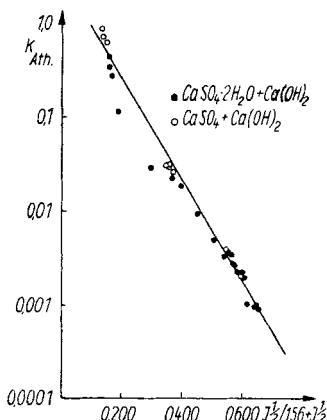


Abb. 3.

$$\log K_{\text{Ath.}} \text{ als } f\left(\frac{I^{1/2}}{1,56 + I^{1/2}}\right)$$

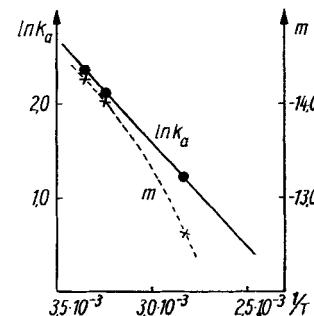


Abb. 4. Temperaturabhängigkeit von $\ln K_a$ (●) und m (×)

$\ln K_a = 1,230$; $m = -12,62$ im Vergleich mit den 25 °C-Werten in der $1/T$ Darstellung. Die thermodynamischen Funktionen des Kalk-Gips, bzw. Anhydritgleichgewichts ergeben sich dann bei linearer Interpolation der

$$\frac{d(\Delta G/T)}{dT} \text{ -Werte}^4)$$

⁴⁾ $\frac{d(\Delta G/T)}{dT} = 0,06109 - 3,796 \cdot 10^{-4} \cdot t \text{ °C.}$

Tabelle 2

t °C	ΔG_R (kcal val ⁻¹)	ΔH_R (kcal val ⁻¹)	ΔS_R (kcal val ⁻¹)
25°	—1,403	—4,557	—10,6
35°	—1,297	—4,509	—10,4
80°	—0,863	—3,806	—8,3

Damit können die Untersuchungen über das System $\text{Na}^+ - \text{Ca}^{++} - \text{OH}^- - \text{SO}_4^{--} - \text{H}_2\text{O}$ als abgeschlossen betrachtet werden. Das Phasendiagramm beweist die Richtigkeit der von NEUMANN und KARWAT⁵⁾ nicht verstandenen Praxis, den Prozeß der Sulfatkaustifizierung unter Kochen zu leiten.

⁵⁾ B. NEUMANN u. E. KARWAT, Z. Elektrochemie ang. phys. Chemie **27**, 114 (1921).

Merseburg, Institut für physikalische Chemie der Technischen Hochschule für Chemie Leuna-Merseburg.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. September 1961.