

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

Das quaternäre System

Von H. J. BITTRICH und E. LEIBNITZ

Mit 9 Abbildungen

Herrn Professor Dr. L. Wolf zum 65. Geburtstage gewidmet

Inhaltsübersicht

Es werden die Phasendiagramme bzw. die Zweibodenkörperlinien des reziproken Salzpaars $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{CaSO}_4 + 2 \text{NaOH}$ in wäßriger Lösung von $0^\circ\text{C} - 50^\circ\text{C}$ angegeben. Es wird gezeigt, daß die Bildung von Glauberit ($\text{CaSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$) oder dem labilen Doppelsalz $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ sich auf die Kautifizierung günstig auswirkt. Für die Gleichgewichtsisotherme über den Bodenkörpern Gips und Kalk ist es möglich, mit Hilfe der 2. Näherung von DEBYE-HÜCKEL und der Übertragung des Ansatzes der athermischen Lösung nach GUGGENHEIM auf Elektrolyte eine im Bereich der Ionenstärke $0,16 - 10,0$ gültige Konstante des Massenwirkungsgesetzes anzugeben. Aus deren Temperaturabhängigkeit zwischen 25°C und 35°C folgt eine Reaktionsenthalpie, die recht gut mit der aus den Lösungsenthalpien der beiden Bodenkörper berechneten übereinstimmt.

Einleitung

Eine Untersuchung der ternären Systeme¹⁾, die im Rahmen der Kautifizierung von Natriumsulfat eine Rolle spielen, ergab, daß im quaternären System nur Dreibodenkörperpunkte auftreten können, die kein NaOH enthalten. Dabei liegen alle Na_2SO_4 enthaltenden Dreibodenkörperpunkte auf den durch die ternären Systeme $\text{Na}^+ - \text{Ca}^{++} - \text{SO}_4^{--} - \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}^+ - \text{OH}^- - \text{SO}_4^{--} - \text{H}_2\text{O}$ gebildeten Grenzlinien des quaternären Systems. Wegen der stark unterschiedlichen Löslichkeiten läßt sich das gesamte System nicht geschlossen darstellen. Die Löslichkeit von NaOH interessiert nicht, weil ab $0,15 \text{ n } [\text{OH}^-]$ ausschließlich $\text{Ca}(\text{OH})_2$ als Bodenkörper vorliegt²⁾. Bei höheren Temperaturen können deshalb nur die Zweibodenkörperlinien berücksichtigt werden³⁾. Experimentelle Angaben sind in der ersten Mitteilung enthalten²⁾.

¹⁾ H. J. BITTRICH u. E. LEIBNITZ, J. prakt. Chem. (4) 7, 311 (1959).

²⁾ H. J. BITTRICH u. E. LEIBNITZ, J. prakt. Chem. (4), 3, 126 (1956).

³⁾ W. MEYERHOFFER, Z. physik. Chem. 53, 513 (1905).

Die Phasendiagramme

Abb. 1 zeigt das quaternäre System bei 0 °C in der Darstellung nach LÖWENHERZ. Alle eingezeichneten Punkte sind eigene Meßwerte. Die ausgezogene Zweibodenkörperlinie entspricht der von NaOH und Gips ausgehenden wirklichen Gleichgewichtseinstellung, während bei dieser Temperatur die Kaustifizierung nicht zu einem echten Gleichgewicht führt.

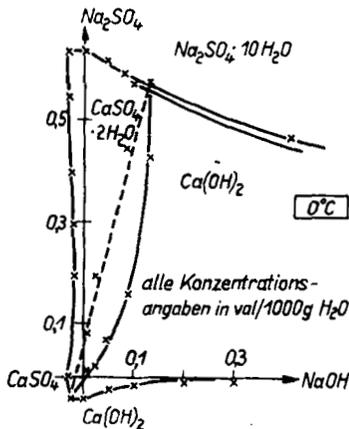


Abb. 1. Darstellung des Phasendiagramms nach LÖWENHERZ bei 0 °C

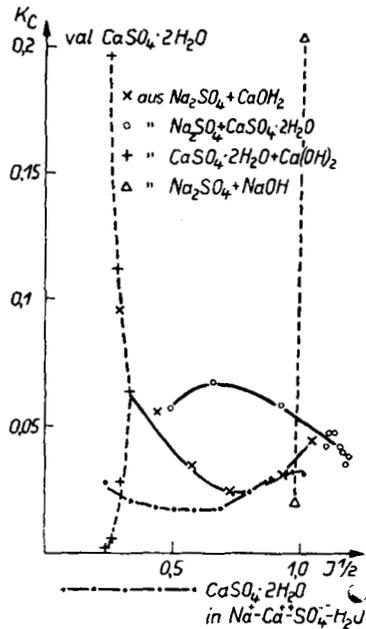
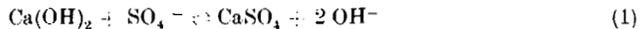


Abb. 2. Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten k_c von $I^{1/2}$

Das macht auch Abb. 2 deutlich, in der die Gleichgewichtskonstanten des reziproken Salzpaars



(Kation: Na⁺; Lösungsmittel: H₂O)

bzw. die der Gleichgewichtskonstanten

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

entsprechenden Werte der ternären Systeme dargestellt sind. Die Gleichgewichtskurve sollte nach (2) umgekehrt verlaufen wie die Gipslöslichkeit im Gleichgewicht mit Na₂SO₄, was Abb. 2 entspricht. Bei 0 °C dürfte die Gleichgewichtseinstellung des stabilen Salzpaars entweder durch Übersättigung oder durch Deckschichten auf der Gipsoberfläche gehemmt werden (siehe auch Abb. 9, erste Mitteilung²)).

Abb. 3 zeigt die Zweibodenkörperlinie bei 25 °C. Zum Vergleich ist das System $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--CaSO}_4\text{--H}_2\text{O}$ nach HILL und WILLS⁴⁾ ebenso wie auch bei den folgenden Diagrammen eingezeichnet. Bis zur Sättigung mit $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ ist Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) allein der neben $\text{Ca}(\text{OH})_2$ beständige Bodenkörper.

Das ändert sich ab 35 °C. Abb. 4 zeigt die Zweibodenkörperlinien, die neben Gips als Bodenkörper Glauberit ($\text{CaSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$) und das labile Doppelsalz $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ berücksichtigen. Von den beiden letz-

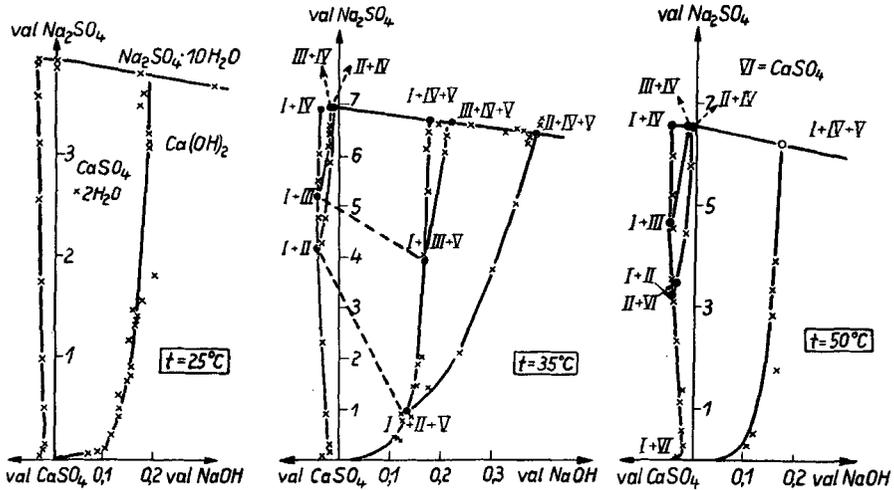


Abb. 3. Zweibodenkörpergleichgewicht bei 25 °C

Abb. 4. Zweibodenkörpergleichgewicht bei 35 °C

Abb. 5. Zweibodenkörpergleichgewicht bei 50 °C

genannten kann nur jeweils ein Doppelsalz in einem System mit Gips und Kalk existieren (entweder gilt Punkt I + II + V oder Punkt I + III + V). Entsprechend der Abnahme an $[\text{Ca}^{++}]$ -Ionen bei Bildung dieser Doppelsalze steigt die erreichbare OH^- -Ionenkonzentration recht erheblich. Wie einige Punkte in Verlängerung der Glauberitlinie zeigen, sind dabei auch übersättigte Lösungen möglich. Die günstigsten Ergebnisse liegen jeweils auf der Sättigungslinie des Thenardit (Na_2SO_4), die mit der Dreibodenkörperlinie zusammenfällt. Tab. 1 gibt eine Zusammenstellung der in Abb. 4 benutzten Werte. Die Bedeutung der Spalten 4–8 wird im folgenden Abschnitt erklärt.

Abb. 5 zeigt bei 50 °C die Zweibodenkörperlinie Gips-Kalk. Die Temperaturabhängigkeit des Dreibodenkörperpunktes Gips-Kalk-Thenardit (bzw. $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$) ist demnach gering, entsprechend dem Maximum der Gipslöslichkeit bei 38 °C.

⁴⁾ A. E. HILL u. J. H. WILLS, J. Amer. chem. Soc. **60**, 1647 (1938).

Tabelle 1

Na ⁺⁺	val/1000 g H ₂ O		k _c	I ^{1/2}	$\frac{I^{1/2}}{1,62 + I^{1/2}}$	K _{Ath.}	Bodenkörper
	Ca ⁺⁺	SO ₄ ⁻⁻⁻					
0,075	0,045	0,062	0,0508	0,415	0,204	0,392	CaSO ₄ · 2 H ₂ O; Ca(OH) ₂
0,153	0,036	0,114	0,0505	0,513	0,241	0,289	CaSO ₄ · 2 H ₂ O · Ca(OH) ₂
0,484	0,033	0,398	0,0362	0,856	0,346	0,069	CaSO ₄ · 2 H ₂ O; Ca(OH) ₂
0,487	0,033	0,411	0,0297	0,863	0,348	0,056	CaSO ₄ · 2 H ₂ O; Ca(OH) ₂
0,485	0,035	0,405	0,0324	0,889	0,354	0,061	CaSO ₄ · 2 H ₂ O; Ca(OH) ₂
0,942	0,037	0,837	0,0242	1,190	0,424	0,025	CaSO ₄ · 2 H ₂ O; Ca(OH) ₂ ; CaSO ₄ · Na ₂ SO ₄
0,996	0,036	0,885	0,0210	1,221	0,430	0,020	CaSO ₄ · 2 H ₂ O; Ca(OH) ₂
1,573	0,041	1,429	0,0147	1,526	0,485	0,0092	CaSO ₄ · 2 H ₂ O; Ca(OH) ₂
1,962	0,043	1,850	0,0130	1,720	0,515	0,0064	CaSO ₄ · 2 H ₂ O; Ca(OH) ₂
4,002	0,056	3,916	0,0076	2,46	0,603	0,0018	CaSO ₄ · 2 H ₂ O; Ca(OH) ₂ ; CaSO ₄ · 2 Na ₂ SO ₄ · 2 H ₂ O
5,741	0,021	5,594	0,0050	2,930	0,644	0,0008	CaSO ₄ · 2 H ₂ O; Ca(OH) ₂
6,260	0,029	6,200	0,0048	3,065	0,654	0,0007	CaSO ₄ · 2 H ₂ O; Ca(OH) ₂
6,640	0,017	6,482	0,0048	3,148	0,660	0,0007	CaSO ₄ · 2 H ₂ O; Ca(OH) ₂ ; Na ₂ SO ₄
6,272	0,019	6,086	1,4 · 10 ⁻⁷	3,06	0,653		CaSO ₄ · 2 Na ₂ SO ₄ · 2 H ₂ O; Ca(OH) ₂
6,550	0,018	6,370	1,1 · 10 ⁻⁷	3,13	0,659		CaSO ₄ · 2 Na ₂ SO ₄ · 2 H ₂ O; Ca(OH) ₂
6,800	0,014	6,600	9,2 · 10 ⁻⁸	3,206	0,664		CaSO ₄ · 2 Na ₂ SO ₄ · 2 H ₂ O; Ca(OH) ₂ ; Na ₂ SO ₄
6,750	0,017	6,650	8,4 · 10 ⁻⁸	3,215	0,665		CaSO ₄ · 2 Na ₂ SO ₄ · 2 H ₂ O; Ca(OH) ₂ ; Na ₂ SO ₄
6,806	0,019	6,609	8,4 · 10 ⁻⁸	3,18	0,663		CaSO ₄ · 2 Na ₂ SO ₄ · 2 H ₂ O; Ca(OH) ₂ ; Na ₂ SO ₄
6,780	0,021	6,610	7,0 · 10 ⁻⁸	3,21	0,665		CaSO ₄ · 2 Na ₂ SO ₄ · 2 H ₂ O; Ca(OH) ₂ ; Na ₂ SO ₄
2,291	0,017	2,070	3,1 · 10 ⁻³	1,830	0,530		CaSO ₄ · Na ₂ SO ₄ ; Ca(OH) ₂
4,027	0,012	3,737	4,7 · 10 ⁻⁴	2,432	0,600		CaSO ₄ · Na ₂ SO ₄ ; Ca(OH) ₂
5,340	0,007	5,000	2,0 · 10 ⁻⁴	2,81	0,635		CaSO ₄ · Na ₂ SO ₄ ; Ca(OH) ₂
6,700	0,004	6,315	9,0 · 10 ⁻⁵	3,145	0,659		CaSO ₄ · Na ₂ SO ₄ ; Ca(OH) ₂ ; Na ₂ SO ₄
6,800	0,006	6,450	7,7 · 10 ⁻⁵	3,18	0,663		CaSO ₄ · Na ₂ SO ₄ ; Ca(OH) ₂ ; Na ₂ SO ₄
7,310	0,006	6,970	7,4 · 10 ⁻⁵	3,19	0,663		CaSO ₄ · Na ₂ SO ₄ ; Ca(OH) ₂ ; Na ₂ SO ₄
6,835	0,010	6,495	5,3 · 10 ⁻⁵	3,205	0,665		CaSO ₄ · Na ₂ SO ₄ ; Ca(OH) ₂ ; Na ₂ SO ₄
6,750	0,006	6,420	6,0 · 10 ⁻⁵	3,16	0,662		CaSO ₄ · Na ₂ SO ₄ ; Ca(OH) ₂ ; Na ₂ SO ₄
6,690	0,011	6,400	5,0 · 10 ⁻⁵	3,175	0,662		CaSO ₄ · Na ₂ SO ₄ ; Ca(OH) ₂ ; Na ₂ SO ₄
6,825	0,012	6,580	3,6 · 20 ⁻⁵	3,21	0,665		CaSO ₄ · Na ₂ SO ₄ ; Ca(OH) ₂ ; Na ₂ SO ₄

Die Isothermen der Gleichgewichtskonstanten

Abb. 2 läßt schon vermuten, daß $\log k_c$ gegen $I^{1/2}$ keinesfalls Gerade ergibt. Nach der ersten Näherung von DEBYE-HÜCKEL sollte

$$\log \gamma_1 = - a z_1^2 I^{1/2} \tag{3}$$

sein, wobei I die Ionenstärke

$$I = 1/2 \sum v_1 z_1 \tag{4}$$

ist, wenn die Konzentrationseinheit das Val ist.

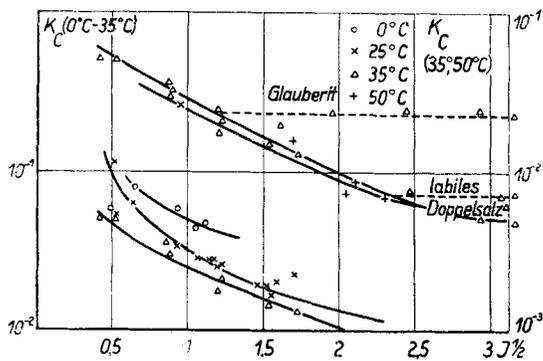


Abb. 6. $\log k_c$ als $f(I^{1/2})$ für $0^\circ\text{C}-50^\circ\text{C}$

Daraus folgt mit Gl. 2

$$\log k'_c = \log k_c - 2 a I^{1/2} + 2 a I^{1/2} = \log k_c .$$

Abb. 6 zeigt, daß sich für alle Temperaturen Kurven mit leichter Durchbiegung ergeben.

Eine Prüfung der zweiten Näherung von DEBYE-HÜCKEL

$$\log \gamma_1 = - a z_1^2 \frac{I^{1/2}}{1 + b \cdot r_1 \cdot 10^{-1} I^{1/2}} \tag{5}$$

$$(a^{35^\circ\text{C}} = 0,3653 \cdot \sqrt{2} \quad b^{35^\circ\text{C}} = 0,2340 \cdot \sqrt{2} \quad r_1 = \text{Ionenradius})$$

ergibt

$$\log k'_c = \log k_c + \frac{2 a I^{1/2}}{1 + b \cdot r_{\text{OH}^-} \cdot 10^{+8} I^{1/2}} - \frac{4 a I^{1/2}}{1 + b r_{\text{SO}_4^-} \cdot 10^8 I^{1/2}} . \tag{6}$$

Gl. 6 kann umgeformt werden zu

$$\log k'_c = \log k_c + 2 a I^{1/2} \frac{b \cdot 10^8 I^{1/2} (r_{\text{SO}_4^-} + r_{\text{OH}^-}) - 1}{1 + b 10^8 I^{1/2} (r_{\text{OH}^-} + r_{\text{SO}_4^-} + b r_{\text{OH}^-} \cdot r_{\text{SO}_4^-} \cdot 10^8 I^{1/2}} . \tag{7}$$

Vernachlässigt man in Gl. (7) in Zähler und Nenner die 1 und führt das Verhältnis

$$r = \frac{r_{\text{OH}^-}}{r_{\text{SO}_4^-}} \tag{8}$$

ein, erhält man schließlich

$$\log k'_c = \log k_c + 2 a I^{1/2} \frac{1 - 2 r}{r + 1 + b r_{\text{OH}^-} \cdot 10^8 I^{1/2}} . \tag{9}$$

Nach Einsetzen der Zahlenwerte ergibt sich

$$\log k'_c = \log k_c - 0,67 \frac{I^{1/2}}{1,62 + I^{1/2}} . \tag{10}$$

Abb. 7 zeigt die Abhängigkeit $\log k_c$ als $f(I^{1/2})$ entsprechend Gl. (10). Die 25°C -Isotherme ist keine Gerade, die 35°C - und 50°C -Isothermen wären es

nur bei einem Fehlerbereich von über 10%. Bei 50 °C sind die Grenzen $\pm 5,0\%$ eingezeichnet. Die Punkte, die der Bildung von Glauberit bzw. dem labilen Doppelsalz entsprechen, liegen auf Parallelen zur Abszisse. Aus den Schnittpunkten dieser Geraden mit der Gleichgewichtskurve für Gips läßt sich die Lage der

Dreikörperbodenpunkte eindeutig bestimmen (s. a. Abb. 6). Allerdings haben die Gleichgewichtskonstanten andere Formen. Die Glauberitbildung erfolgt nach

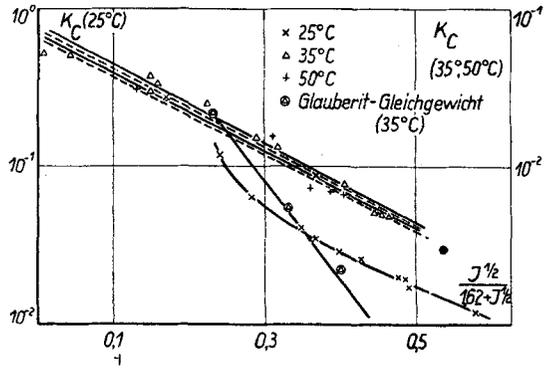
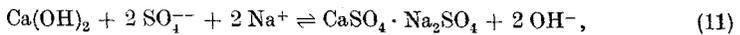
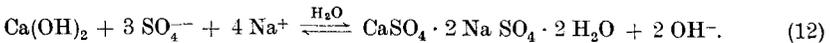


Abb. 7. $\log k_c$ als $f\left(\frac{I^{1/2}}{1,62 + I^{1/2}}\right)$ für 25 °C–50 °C



die des labilen Doppelsalzes $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ nach



Die Gleichgewichtskonstanten sind demzufolge

$$\text{Glauberit: } k_c = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{SO}_4^{--}]^4} \quad (13)$$

$$\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O: } k_c = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{SO}_4^{--}]^7}. \quad (14)$$

In Abb. 8 sind die wirklichen Isothermen für Glauberit (als $k_c^{1/2}$) im Vergleich mit der Gipsisotherme dargestellt. Da die Glauberitbildung längs der Zweibodenkörperlinie und längs der Dreibodenkörperlinie erfolgen kann, lassen sich zwei Isothermen zeichnen, die sich im Dreibodenkörperpunkt Glauberit-Kalk-Thegardit treffen.

Geht man davon aus, daß das Massenwirkungsgesetz prinzipiell gilt, d. h. bis in die höchsten erreichbaren Ionenstärken, muß sich für die Gleichgewichtskonstante eine Formulierung finden lassen, die alle Abweichungen berücksichtigt. Wir setzen voraus, daß die elektrostatischen

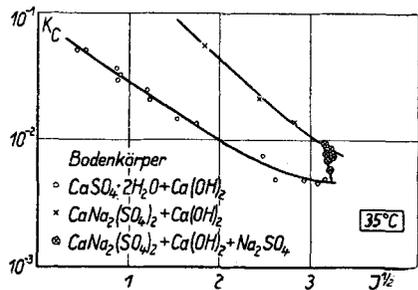


Abb. 8. $\log k_c$ als $f(I^{1/2})$ für 35 °C mit den realen Werten für das Glauberit-Kalk-Gleichgewicht

Wechselwirkungen zwischen den Ionen durch die zweite Näherung von DEBYE-HÜCKEL mit hinreichender Genauigkeit wiedergegeben werden. Mit steigender Konzentration spielen aber die geometrischen Verhältnisse eine wichtige Rolle für die Ausbildung der einzelnen Wechselwirkungen. GUGGENHEIM⁵⁾ berücksichtigt in seinem Ansatz für athermische Nicht-elektrolytlösungen das Verhältnis der Molekülradien. Wir betrachten für eine Übertragung auf Elektrolytlösungen nur das System $[\text{OH}^-]-[\text{SO}_4^-]$. Dann ergibt sich für die chemischen Potentiale μ_i

$$\mu_1 = \mu_{01} + RT \left(\ln \frac{n_1}{n_1 + r n_2} + \frac{(r-1)n_2}{n_1 + r n_2} \right), \quad (15)$$

$$\mu_2 = \mu_{02} + RT \left(\ln \frac{r n_2}{n_1 + r n_2} - \frac{(r-1)n_1}{n_1 + r n_2} \right), \quad (16)$$

wenn r durch Gleichung (8) definiert und n_i die Molzahl ist. Dann ergibt sich für die neue Gleichgewichtskonstante $k_{\text{Ath.}}$

$$\ln k_{\text{Ath.}} = \ln k_c + \ln \frac{r^2}{n_1 + r n_2} + \frac{(1-r)(n_2 + 2n_1)}{n_1 + r n_2}. \quad (17)$$

Zur Berechnung von r sollten besser die Radien der hydratisierten Ionen dienen. Sie sind nicht bekannt, und wahrscheinlich stark von der Gesamtkonzentration abhängig. Mit den Radien der unhydratisierten Ionen wird $r = 0,875$. Für n_i wurden die Konzentrationen der beiden Ionenarten in val/1000 g H_2O eingesetzt.

Abb. 9 zeigt, daß $\log k_{\text{Ath.}}$ gegen die in Gl. (10) gegebene Funktion von $I^{1/2}$ für die 25 °C- und 35 °C-Isothermen gute Geraden ergibt. Für die Funktion

$$\ln k_{\text{Ath.}} = \ln k_a + m \cdot f(I^{1/2}) \quad (18)$$

ergibt sich

Tabelle 2

	$\ln k_a$	m	$\Delta G_{\text{Reaktion}}$
25 °C	2,365	- 14,26	- 1,403 kcal mol ⁻¹
35 °C	2,120	- 14,03	- 1,297 kcal mol ⁻¹

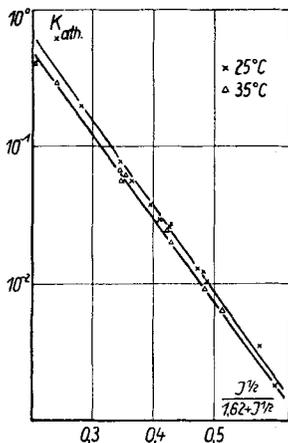


Abb. 9

$\log k_{\text{Ath.}}$ als $f\left(\frac{I^{1/2}}{1,62 + I^{1/2}}\right)$
für 25 °C und 35 °C

Aus den Aktivitätsgleichgewichtskonstanten k_a ergibt sich die freie Enthalpie der Reaktion. Aus

$$-RT^2 \cdot \frac{\partial \left(\frac{\Delta G}{T} \right)}{\partial T} = \Delta G_{\text{Reaktion}}$$

⁵⁾ E. A. GUGGENHEIM, Thermodynamics, North-Holland. Publ. Comp. Amsterdam 1950.

berechnet sich für 300 °K

$$\begin{aligned}\Delta H_{\text{R}}^{300\text{ °K}} &= -8,70 \text{ kcal mol}^{-1} \\ &= -4,35 \text{ kcal val}^{-1}.\end{aligned}$$

Dieser Wert steht in guter Übereinstimmung mit dem aus dem System $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{--CaSO}_4\text{--H}_2\text{O}$ berechneten. Aus Tab. 7, III. Mitteilung¹⁾ ergibt sich

$$\Delta H_{\text{R}}^{300\text{ °K}} = -3,66 \text{ kcal val}^{-1}$$

Der Voraussetzung einer athermischen Mischung entsprechend sollte die Reaktionsenthalpie vom elektrostatischen Anteil herkommen. Die Reaktionsentropie berechnet sich aus

$$\left(\frac{\partial \Delta G_{\text{R}}}{\partial T}\right)_p = -\Delta S_{\text{R}}$$

zu $-14,6$ Clausius im betrachteten Temperaturbereich, während sich aus der Reaktionsgleichung

$$\Delta S_{\text{R}} = -9,34 \text{ Clausius}$$

nach den Angaben in⁶⁾ ergibt.

Zusammenfassung

An Hand der Phasendiagramme bzw. der Zweibodenkörperlinien ergibt sich ein begünstigender Einfluß auf die Kaustifizierung des Natriumsulfats bei Doppelsalzbildung, besonders wenn Glauberit entsteht. Die isotherme Zunahme der $[\text{OH}^-]$ -Ionenkonzentration mit steigender Ionenstärke entspricht in einem Bereich von 0,16–10,0 dem Massenwirkungsgesetz, wenn man die elektrostatischen Einflüsse der interionischen Wechselwirkung durch die 2. Näherung nach DEBYE-HÜCKEL, die geometrischen Einflüsse durch einen der athermischen Lösung nach GUGGENHEIM entsprechenden Ansatz berücksichtigt.

⁶⁾ Physikalisch-chemisches Taschenbuch, herausg. v. H. STAUBE, Leipzig 1949, Bd. 1 II 6, 1. 3. 1960.

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

Bei der Redaktion eingegangen am 17. April 1961.