

Über die Löslichkeit von Natriumcarbonat und -bicarbonat in Kochsalzlösungen

von

Karl Reich.

Aus dem Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie
an der k. k. technischen Hochschule in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. Juli 1891.)

Gelegentlich meiner Diplomsprüfung an der k. k. technischen Hochschule wurde mir von Herrn Hofrath Bauer die Aufgabe gestellt, die Löslichkeit von kohlen-saurem Natron in Kochsalzlösungen von verschiedener Concentration bei einer Temperatur von 15° C. zu bestimmen. In Hinblick auf die Wichtigkeit dieser Löslichkeitsverhältnisse für die Technik des Solvay-Sodaprocesses halte ich es nicht für überflüssig, die erhaltenen Resultate in Kürze anzuführen. Zur Ausführung jener Bestimmungen wurde Krystallsoda, $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$, in mit gut eingeriebenen Glasstöpseln versehenen Flaschen von ungefähr 140 cm^3 Inhalt mit einer zur Lösung derselben nicht hinreichenden Menge der betreffenden Kochsalzlösungen innerhalb eines auf die Temperatur von genau 15° C. gebrachten grösseren Wasserquantums eine bis zwei Stunden lang geschüttelt. Zu diesem Zwecke bediente ich mich des durch die Zeichnung (Fig. 1, 2, 3) erläuterten Apparates. (Vergl. die Abhandlung von Dr. J. L. Andreae: „Die Löslichkeit fester Körper in Wasser bei verschiedenen Temperaturen“, Journ. f. pr. Ch., Bd. 137, S. 456.) Bei jedem Versuche wurden zwei Fläschchen in die beiden aus einem gemeinsamen Boden und je drei federnden Messingstreifen bestehenden Hülsen (Fig. 3) seitlich eingeschoben und hiedurch in der aus Fig. 2 ersichtlichen Weise in feste Verbindung mit einer Riemenscheibe gebracht,

welche um das freie Ende einer an einem Stativ befestigten Axe leicht drehbar war. Die eben geschilderte Vorrichtung war in ein cylindrisches Gefäss eingestellt, welches etwa 55 l Wasser enthielt und in einer Holzkiste stand; der Raum zwischen Kiste und Wasserbehälter war mit Sägespänen ausgefüllt. Die Riemenscheibe wurde durch einen kleinen Wassermotor (Fig. 1) in so langsame Rotation versetzt (eine Umdrehung pro Secunde), dass eine störende Wirkung der Centrifugalkraft noch nicht zu bemerken war.

Die Löslichkeit der Soda wurde in reinem Wasser, in acht Kochsalzlösungen, welche auf 100 Gewichtstheile Wasser nahezu je 4, 8, . . . , 32 Theile Chlornatrium enthielten und in einer bei 15° C. fast gesättigten Kochsalzlösung ermittelt. Überdies wurde die Löslichkeit von Krystallsoda und Kochsalz in Wasser bestimmt, wenn beide Salze gleichzeitig im Überschusse genommen werden.

Bei der Herstellung der Lösungen wurde der folgende Vorgang eingehalten. Zwei Flaschen wurden mit feingepulverter krystallisirter Soda im Überschusse und je einer der vorrätig gehaltenen Kochsalzlösungen bis an den Hals gefüllt, mit ein wenig eingefetteten Glasstöpseln verschlossen, ausserdem mit Blase verbunden, in der Hand durchgeschüttelt, bis zum anderen Tage stehen gelassen und dann in dem durch Vermischen von kaltem mit warmem Wasser auf eine Temperatur von genau 15° C. gebrachten Wasserbade der Rotation unterworfen. Die Temperatur des Bades hielt sich bei der zwischen 15° und 20° gelegenen Zimmertemperatur durch mehrere Stunden völlig constant; Schwankungen, welche auch nur 0·05° betragen hätten, wurden nicht beobachtet. Die Controlversuche wurden allemal zu verschiedenen Zeiten angestellt, die Rotationsdauer hiebei von 1 bis 2 Stunden variiert und stets gut übereinstimmende Resultate erhalten.

Nach genügend langer Rotation wurde der Motor für einen Augenblick abgestellt, eine der beiden Flaschen aus der Hülse gehoben, auf ein unter dem Wasserniveau angebrachtes Eisenblech gestellt, so dass nur der Flaschenhals aus dem Bade hervorragte, und die andere Flasche alsbald wieder in Rotation versetzt. Nachdem sich der ungelöst gebliebene Theil des Inhaltes der ersteren Flasche einigermaßen abgesetzt, wurde letztere aus

dem Bade genommen, in ein Tuch gehüllt, mit thunlichster Sorgfalt und Raschheit gereinigt, geöffnet, ein Theil des Inhalts durch ein gewaschenes, trockenes Faltenfilter in einen trockenen Kolben filtrirt und in den dem Filtrate sofort entnommenen Proben das Chlornatrium mit $\frac{1}{10}$ -Normalsilberlösung nach Volhard und das kohlensaure Natron mit $\frac{1}{2}$ -Normalsalzsäure bestimmt. In gleicher Weise wurde der Inhalt der zweiten Flasche geprüft.

Tabelle 1.

100 Gewichtstheile Wasser lösen x Theile NaCl und bei Gegenwart von überschüssigem $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$ y Theile dieses Salzes bei 15°C .

Nr.	x (NaCl)	y ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$) beobachtet	y ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$) berechnet	Differenz
1	0·00	61·42	61·41	+0·01
2	4·03	53·86	53·88	-0·02
3	8·02	48·00	48·05	-0·05
4	12·02	43·78	43·77	+0·01
5	16·05	40·96	40·91	+0·05
6	19·82	39·46	39·45	+0·01
7	23·70	39·06	39·06	0·00
8	27·93	39·73	39·81	-0·08
9	31·65	41·44	41·37	+0·07
10	35·46	43·77	43·78	-0·01
11	37·19	45·22	45·10	+0·12
	37·27	45·32	45·16	+0·16

Die dritte Colonne der voranstehenden Tabelle gibt die Resultate der Beobachtung an. Abstrahirt man von den beiden Versuchen Nr. 11, so findet man mit Hilfe der Methode der

kleinsten Quadrate für die parabolische Curve dritter Ordnung, welche die entsprechende Löslichkeitscurve unbekannter Natur am wahrscheinlichsten zu ersetzen vermag, die folgende Gleichung:

$$y = 61.406 - 2.091077 x + 0.055493 x^2 - 0.000297357 x^3. \quad (1)$$

Die vierte Colonne der Tabelle gibt die auf Grund dieser Gleichung berechneten Werthe von y , die fünfte die Differenzen zwischen den beobachteten und berechneten Werthen von y an. Fig. 4 ist die geometrische Darstellung der in Rede stehenden Löslichkeitscurve.

Bei den zwei Versuchen Nr. 11, deren Resultate zur Aufstellung der Gleichung (1) nicht verwendet sind, wurden Kochsalz und krystallisirte Soda, beide im Überschuss, mit einer zur Lösung jedes einzelnen der Bestandtheile unzureichenden Menge Wasser behandelt. Man sieht, dass dann die Löslichkeit des Kochsalzes wie auch die des kohlensauren Natrons noch ein wenig zunimmt, dass also die Curve (Fig. 4) auch noch jenseits des Punktes 10 eine kurze Fortsetzung hat. Dass die Differenz zwischen den beobachteten und berechneten Werthen von y in diesem Falle etwas grösser ist als die voranstehenden Differenzen, hat seinen Grund hauptsächlich in dem Umstande, dass die Versuche Nr. 11 ausserhalb des Gebietes liegen, für welches die Gleichung (1) aus beobachteten Grössen ermittelt wurde.

Aus der dritten oder vierten Colonne der Tabelle 1 entnimmt man die interessante Thatsache, dass die Löslichkeit der Soda in Kochsalzlösungen mit wachsendem Chlornatriumgehalte der letzteren anfangs sinkt, später aber wieder zunimmt, und dass es demnach eine Kochsalzlösung von bestimmtem Gehalte ξ an Chlornatrium geben müsse, für welche die Löslichkeit η der Krystallsoda ein Minimum wird. Der Werth ξ ergibt sich bekanntlich aus der Gleichung $\left(\frac{dy}{dx}\right)_{x=\xi} = 0$, woraus

$$\xi = 23.15, \quad \eta = 39.05$$

folgt. Da für alle x , welche nahe an ξ liegen, Werthe von y sich ergeben, welche unter einander und von η sehr wenig verschieden sind, so ist klar, dass jener Werth von ξ mit einiger Genauigkeit

nicht auf rein experimentellem, sondern nur auf dem hier eingeschlagenen Wege der Rechnung gefunden werden kann.

Aus praktischen Gründen mag es zweckmässig sein, die Angabe der Löslichkeit auf wasserfreies kohlen-saures Natron zu beziehen, obgleich es in streng wissenschaftlichem Sinne unzulässig erscheint, von einer in Bezug auf das letztere Salz gesättigten Lösung zu sprechen, da diese bei ihrer Bildung nicht mit einem Überschusse wasserfreien, sondern wasserhältigen kohlen-sauren Natrons in Berührung ist. Wollte man unter diesem Vorbehalte eine Gleichung der Löslichkeitscurve aufstellen, welche die Menge y_1 wasserfreien Natriumcarbonats bestimmen lehrt, die 100 Theile einer x_1 -procentigen Kochsalzlösung bei 15° C. aufzulösen vermögen, so hätte man aus Gleichung (1) und den zwei folgenden:

$$x_1 = \frac{100x}{100+x+\frac{180}{286}y}, \quad y_1 = \frac{\frac{10600}{286}y}{100+x+\frac{180}{286}y}$$

x und y zu eliminiren. Der tiefste Punkt dieser Curve dritter Ordnung entspricht dem Werthe $\xi = 27 \cdot 90$ oder $\xi_1 = 18 \cdot 24$. Um jedoch die Gleichung der parabolischen Curve dritter Ordnung zu finden, welche den beobachteten Werthen x_1, y_1 am wahrscheinlichsten entspricht, hat man wiederum die Methode der kleinsten Quadrate in Anwendung zu bringen. Man erhält dann bei Benützung der Beobachtungsergebnisse der ersten 10 Versuche:

$$y_1 = 16 \cdot 4082 - 0 \cdot 70749 x_1 + 0 \cdot 0166143 x_1^2 + 0 \cdot 00010258 x_1^3. \quad (2)$$

Fig. 5 stellt das Bild dieser Linie dar.

Die Zahlen der vierten Colonne der nachstehenden Tabelle 2 wurden mittelst Gleichung (2) auf drei Decimalen berechnet, da die Differenzen zwischen den beobachteten und berechneten Werthen von y_1 so gering sind, dass sie bei einzelnen Versuchen in der zweiten Decimalstelle sich noch nicht geltend machen. Die der experimentellen Bestimmung ganz unzugängliche dritte Decimalstelle der Colonne 3 wurde bei Aufstellung der fünften Colonne der Null gleich gesetzt.

Tabelle 2.

100 Theile einer x_1 -procentigen Kochsalzlösung lösen bei 15°C . y_1 Theile Na_2CO_3 .

Nr.	x_1 (% NaCl)	y_1 (Na_2CO_3) beobachtet	y_1 (Na_2CO_3) berechnet	Differenz
1	0.00	16.42	16.40 ₈	+0.01 ₂
2	2.92	14.47	14.47 ₆	-0.00 ₆
3	5.80	12.87	12.83 ₃	-0.01 ₃
4	8.61	11.62	11.61 ₄	+0.00 ₆
5	11.31	10.70	10.68 ₀	+0.02 ₀
6	13.71	10.11	10.09 ₆	+0.01 ₄
7	15.98	9.76	9.76 ₄	-0.00 ₄
8	18.26	9.62	9.65 ₃	-0.03 ₃
9	20.06	9.73	9.73 ₀	0.00 ₀
10	21.75	9.95	9.93 ₅	+0.01 ₅
11	22.45	10.12	10.06 ₀	+0.06 ₀
	22.48	10.13	10.06 ₄	+0.06 ₆

Wiederholte Controlbestimmungen der Versuche Nr. 8 und 9 ergaben, dass die in den dritten Columnen aufgenommenen Werthe von y_1 bei Nr. 8 ein wenig zu klein, bei Nr. 9 etwas zu gross bestimmt worden waren, welcher Umstand in den entsprechend grösseren Differenzen der beobachteten und berechneten Werthe in den Tabellen 1 und 2 zum Ausdrucke kommt. Als Coordinaten des tiefsten Punktes der Curve (2) findet man:

$$\xi_1 = 18.22, \quad \eta_1 = 9.65.$$

In der folgenden Tabelle sind mit Zugrundelegung der Gleichung (2) die Löslichkeitsverhältnisse des wasserfreien kohlensauren Natrons in 0-, 1-, 2-, ...-%igen Kochsalzlösungen bei 15°C . angegeben.

Tabelle 3.

x_1 (% NaCl)	y_1 (Na ₂ CO ₃)	x_1 (% NaCl)	y_1 (Na ₂ CO ₃)
0	16·408	12	19·488
1	15·717	13	19·244
2	15·060	14	19·011
3	14·438	15	18·780
4	13·851	16	18·562
5	13·299	17	18·356
6	12·783	18	18·165
7	12·305	19	17·987
8	11·864	20	17·825
9	11·461	21	17·678
10	11·097	22	17·547
11	10·773		

Es war mir auch die Aufgabe gestellt worden zu bestimmen, wieviel Bicarbonat aus einzelnen der mit Soda gesättigten Kochsalzlösungen durch Einleiten von überschüssiger Kohlensäure bei einer Temperatur von 15° C. gefällt werde. Die Erledigung dieser Frage kommt darauf hinaus, die Löslichkeit des Bicarbonats in mit Kohlensäure gesättigten Kochsalzlösungen zu ermitteln. Demgemäss wurde in Chlornatriumlösungen von verschiedener Concentration nur so viel kohlen-saures Natron gelöst, dass beim nachherigen Einleiten von Kohlensäure eine kleine Menge gebildeten Bicarbonats ausgefällt wurde. Das Einleiten von Kohlensäure wurde so lange fortgesetzt, bis Curcumapapier beim Eintauchen in die Lösung keine röthlichbraune Färbung mehr zeigte. Die so erhaltene Lösung sammt Niederschlag wurde in einer Flasche bei 15° C. der Rotation unterworfen, filtrirt und zwei Proben des Filtrats auf ihren Gehalt an Chlornatrium und Natriumbicarbonat in der früher angegebenen Weise geprüft. Die

durch die geringe Druckerhöhung, welche beim Schütteln der Lösungen in Folge des Freiwerdens eines kleinen Theiles der absorbirten Kohlensäure verursacht wurde, bedingte Änderung der Löslichkeitsverhältnisse wurde unberücksichtigt gelassen und überdies die zwar mangelhafte, aber die Zahlenergebnisse nur sehr wenig beeinflussende Annahme gemacht, dass 100 Theile der jeweiligen Lösung 0·2 Theile absorbirte Kohlensäure enthalten.

Die Rechnung war nun auf folgende Weise zu führen. Die Analyse der in Bezug auf NaHCO_3 bei 15°C . gesättigten Kochsalzlösung ergab $a\%$ NaCl und $b\%$ NaHCO_3 . Nach der gemachten Annahme kommen also auf $99\cdot8 - a - b$ Theile Wasser a Theile NaCl und b Theile NaHCO_3 . Die diesem Versuche entsprechende mit Soda gesättigte Kochsalzlösung enthielte vor dem Einleiten von Kohlensäure auf $100 - x_1$ Theile Wasser x_1 Theile NaCl und y_1 Theile Na_2CO_3 ; nach dem Einleiten von Kohlensäure kämen in Lösung sammt Niederschlag auf $100 - x_1 - \frac{9}{53}y_1$ Wasser x_1 NaCl und $\frac{84}{53}y_1$ NaHCO_3 , welches letzteres theils in Lösung, theils gefällt wäre. Soll nun diese Lösung jener des wirklich ausgeführten Versuches entsprechen, so muss in beiden das Verhältniss der Wasser- zur Kochsalzmenge dasselbe sein. Also ist:

$$\frac{100 - x_1 - \frac{9}{53}y_1}{x_1} = \frac{99\cdot8 - a - b}{a}$$

oder, mit Rücksicht auf Gleichung (2),

$$0\cdot00001742x_1^3 + 0\cdot0028213x_1^2 +$$

$$+ \left(\frac{99\cdot8 - b}{a} - 0\cdot12014 \right) x_1 - 97\cdot2137 = 0.$$

Diese Gleichung hat nur eine positive Wurzel x_1 ; ist letztere gefunden, so erhält man zunächst aus Gleichung (2) den zugehörigen Werth von y_1 . Bezeichnen nun z die in Lösung bleibende, u die gefällte Menge des Bicarbonats, so findet man

$$z = \frac{b}{a} x_1, \quad u = \frac{84}{53} y_1 - z,$$

und es werden demnach $p = 100u : (u+z)$ Procent des kohlen-sauren Natrons als Bicarbonat gefällt. Hierbei ist vorausgesetzt, dass die eingeleitete Kohlensäure Wasser weder zu- noch weg-führt.

Die eben geschilderte Methode bietet die Möglichkeit, Werthe von z , u und p auch für solche x_1 , y_1 ausfindig zu machen, welche in Wirklichkeit nicht existenzfähig sind, deren entsprechende Punkte nämlich jenseits des äussersten Grenzpunktes der in Fig. 5 abgebildeten Curve liegen. Obgleich hier die Rechnung wenig genau wird (vergl. Ostwald, Lehrb. d. allgem. Ch., 1. Bd., 2. Aufl., S. 1070), so genügte doch ein einziger diesbezüglicher Versuch (die Resultate desselben sind in der Tabelle 4 in Parenthese angeführt), um trotz der geringen Anzahl der anderen Versuche den Schluss zu ziehen, dass die Ordinate der Curve $F(x_1, p) = 0$ innerhalb des durch die Wirklichkeit begrenzten Gebietes kein Maximum im mathematischen Sinne besitzt, dass also beim Einleiten von Kohlensäure in eine mit kohlen-saurem Natron bei 15° C. gesättigte Kochsalzlösung bei jener Temperatur ein umso grösserer Theil der Soda als Natriumbicarbonat gefällt wird, je höher der Gehalt der ursprünglichen Kochsalz-lösung an Chlornatrium war.

Tabelle 4.

x_1 (% NaCl der urspr. Koch- salzlösung)	y_1 (in 100 Th. dieser Lösung gelöstes Na ₂ CO ₃)	z (nach Ein- leiten von CO ₂ gelöst bleibendes NaHCO ₃)	u (gefälltes NaHCO ₃)	p (Procente von Na ₂ CO ₃ , welche als NaHCO ₃ gefällt werden)
10·642	10·884	2·998	14·252	82·62
15·804	9·782	1·869	13·634	87·95
15·932	9·768	1·847	13·635	88·07
21·618	9·915	1·061	14·653	93·25
[23·71	(10·34)	0·886	(15·504)	(94·6)]

Die Anzahl der Versuche ist zu gering, als dass es thunlich wäre, die Gleichung der Curve $F(x_1, p) = 0$ aufzustellen. Doch bemerkt man leicht die folgenden Eigenschaften jener Linie: Sie kehrt ihre hohle Seite nach unten; ihre Krümmung ist eine geringe, und ihre Tangenten schliessen mit der X_1 -Axe Winkel ein, welche von 45° wenig verschieden sind, oder: p und x_1 wachsen bei gleichzeitigem Fortschreiten, wenigstens im mittleren Verlaufe der Curve, um nahezu gleich grosse Zahlen.
