

Über die Kaustizierung der Soda

von

Dr. **Heinrich Walter.**

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. März 1907.)

Während meiner vierjährigen Tätigkeit als Betriebsleiter der Ammoniaksodafabrik Staßfurt hatte ich Gelegenheit, die Fabrikation von Ätznatron durch Kaustizieren zu studieren.

Die Erfahrungen, die ich daselbst gewonnen hatte, und gelegentliche Besprechungen über diesen Gegenstand, welche Herr Professor Dieffenbach in Darmstadt die Liebenswürdigkeit hatte, mir zu gewähren, brachten mich auf den Gedanken, das Kaustizieren vom theoretischen Standpunkte zu betrachten.

Vorliegende Arbeit wurde im chemisch-technischen und elektrochemischen Laboratorium der großherzoglich Technischen Hochschule in Darmstadt begonnen und im I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien vollendet.

Was die Gleichgewichtsbedingungen zwischen den 4 Körpern $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons 2\text{NaOH} + \text{CaCO}_3$ anbelangt, so ist darüber bereits viel gearbeitet worden. Zu erwähnen ist insbesondere die Arbeit von G. Lunge und J. Schmidt: »Über die Grenze der Umwandlung von Na_2CO_3 in NaOH durch Kalk«. ¹

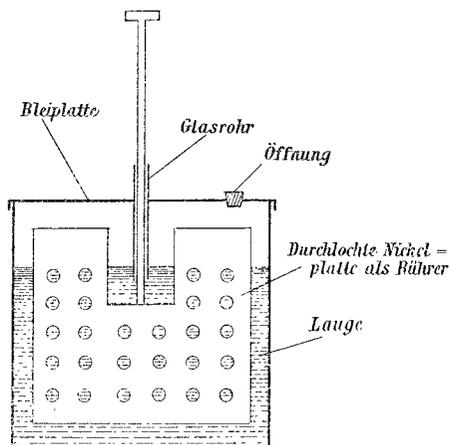
Nach Abschluß meiner Versuche hat G. Bodländer auf der Breslauer Naturforscherversammlung 1904 einen Vortrag gehalten, der das gleiche Thema berührt. Der Inhalt dieses

¹ Ber. der Deutschen chem. Ges., 1885, p. 3286 ff.

Vortrages ist mir vorerst nur durch kurze Referate¹ bekannt. Auch viele Patente und Vorschläge zur Erhöhung des Kaustizierungsgrades sind veröffentlicht worden, aus denen ich jedoch keine wertvolle Tatsache entnehmen konnte.

Versuche bei 106 bis 110°.

Diese Versuche wurden in einem bedeckten Nickeltopfe (siehe untenstehende Figur) durchgeführt. Als Rührer diente eine durchlochte Nickelplatte. Der Bleideckel wurde durch Klopfen möglichst dicht an den Nickeltopf angelegt. Als Material wurden chemisch reine Soda und Ätzkalk, beide von Merck in Darmstadt, verwendet.



Der Ätzkalk war 99·2prozentig, der Rest war Kohlensäure und Wasser.

Es wurde ein zehnprozentiger Kalküberschuß über die theoretische Menge genommen und meistens in gelöschtem Zustande in die Sodalösung eingetragen. Die geringe Menge Wasser, die durch die Rühreröffnung verdampfte, wurde von

¹ Chem. Zeitg., 28, 927 (1904); Z. f. Elektrochemie, 10, 863 (1404), 11, 186 (1905). (Seither ist außer der Veröffentlichung in den Verh. der Ges. deutscher Naturforscher und Ärzte (11, 139, [1904]) noch eine weitere nach dem Tode Bodländer's von R. Lucas herausgegebene Mitteilung (Z. f. angewandte Chemie, 18, 1137) erschienen. Wegscheider.)

Zeit zu Zeit ergänzt. Der Topf wurde durch ein Ölbad auf die Temperatur 106 bis 110° gehalten, eine Temperatur, wie sie in der Praxis eingehalten wird.

Die Proben wurden durch eine kleine Öffnung im Bleideckel herauspipettiert, rasch filtriert, im Filtrate NaOH und Na₂CO₃ nach Winkler¹ bestimmt. Die angegebenen Titer (Kubikzentimeter 0·5-N-Säure beim Titrieren von 5 cm³ Lauge, entsprechend 0·1-Grammäquivalenten im Liter) beziehen sich daher auf Zimmertemperatur.

Es wurden von Zeit zu Zeit Proben genommen und das Gleichgewicht als erreicht betrachtet, wenn der kaustizierte Bruchteil der Soda sich nicht mehr erheblich änderte.

Zur Berechnung einer Geschwindigkeitskonstante eignen sich die Versuche nicht, weil die Oberfläche der festen Körper sich in unkontrollierbarer Weise ändert, weil das Rührwerk ungleichmäßig funktionierte und weil endlich die Wassermenge nicht ganz genau konstant gehalten werden konnte.

Der zeitliche Verlauf war bei allen Versuchen ähnlich. Ich führe einen als Beispiel an, weil er zeigt, daß unter den Versuchsbedingungen die Reaktion recht rasch verläuft. (Siehe Tabelle III.) Es sei auch erwähnt, daß bei Versuch Nr. 1, Tabelle I, schon 2 Minuten nach dem Eintragen des Kalkes eine Probe genommen wurde. Es zeigte sich, daß bereits 57·5% der Soda umgewandelt waren.

Die erhaltenen Gleichgewichtswerte sind in Tabelle I verzeichnet.

Nach dem Massenwirkungsgesetze soll $\frac{[\text{NaOH}]^2}{[\text{Na}_2\text{CO}_3]}$ konstant sein, wo die eingeklammerten Formeln die Konzentration der nicht dissoziierten Anteile bedeuten. Ebenso soll $\frac{[\text{OH}]^2}{[\text{CO}_3]}$ konstant sein. Da diese Konzentrationen nicht bekannt sind, habe ich die Quotienten $\frac{[\text{NaOH}]^2}{[\text{Na}_2\text{CO}_3]}$ unter Benützung der Gesamtkonzentrationen berechnet. Die Konzentrationen habe ich in

¹ Vergl. Walter, Mon. f. Chem., 26, 689 Anm. (1905).

Tabelle I.
 Versuche bei 106 bis 110°. Ausgangsmaterial Na_2CO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, H_2O .

Versuchsnummer	Versuchsdauer in Minuten	Titer $\frac{\#}{10}$ Äqu. im Liter			Prozente des Gesamt titers		Gramm in 100 cm^3			Gleichgewichtsverhältnis v	Aus Formeln berechnete Werte			
		Gesamt	Ätznatron	Soda	als NaOH P	als Na_2CO_3	Gesamt-Na als Na_2CO_3	Soda	Ätznatron		v_1 ber.	P_1 ber.	v_2 ber.	P_2 ber.
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
1	150	49·65	41·0	8·65	82·58	17·42	26·31	4·58	16·40	194·3	176	81·4	156	79·8
2	150	43·65	37·0	6·65	84·77	15·23	23·13	3·52	14·80	205·8	223	85·6	208	84·9
3	150	39·20	34·40	4·80	87·76	12·24	20·76	2·54	13·76	246·5	258	88·2	246	87·7
4	150	34·50	31·10	3·40	90·19	9·81	18·29	1·80	12·44	284·4	296	90·4	287	90·1
5	190	34·15	30·85	3·30	90·34	9·66	18·10	1·74	12·34	288·4	298	90·6	290	90·4
6	150	21·95	20·85	1·10	95·00	5·00	11·63	0·58	8·34	395·2	395	95·0	395	95·0

Tabelle II.
 Versuche bei 106 bis 110°. Ausgangsmaterial NaOH, CaCO₃, H₂O.

Versuchsnummer	Versuchsdauer in Minuten		Titer $\frac{\%}{10}$ Äqu. im Liter			Prozente des Gesamt-titers		Gramm in 100 cm ³			Gleichgewichts-Verhältnis v	Aus Formeln berechnete Werte			
	1	2	Gesamt-	Ätznatron	Soda	als NaOH P	als Na ₂ CO ₃	Gesamt-Na als Na ₂ CO ₃	Soda	Ätznatron		v_1 ber.	P_1 ber.	v_2 ber.	P_2 ber.
7	300	300	49·10	40·80	8·30	83·10	16·90	26·02	4·40	16·32	200·5	180	81·8	161	80·3
8	300	300	46·25	38·70	7·55	83·67	16·33	24·51	4·00	15·48	198·3	203	83·9	186	82·9
9	300	300	42·50	36·70	5·80	86·35	13·65	22·52	3·07	14·68	232·2	232	86·4	218	85·7
10	300	300	42·05	36·60	5·45	87·05	12·95	22·29	2·89	14·64	245·8	236	86·6	222	86·0
11	300	300	37·3	33·10	4·20	88·74	11·26	19·77	2·23	13·24	260·9	274	89·2	263	88·9

Tabelle III.

Zeitlicher Verlauf der Umsetzung bei Versuch No 5 (Tab. I).

Versuchsdauer in Minuten	Titer $\frac{n}{10}$ Äqu. im Liter			Prozente des Gesamt- titors	
	Gesamt-	Ätz- natron	Soda	als NaOH	als Na ₂ CO ₃
1	2	3	4	5	6
30	33·6	28·2	5·4	83·93	16·07
60	33·5	29·2	4·4	86·91	13·09
90	35·5	30·5	5·0	85·92	14·08
120	33·3	29·55	3·75	88·74	11·26
150	33·4	30·05	3·35	89·97	10·03
180	33·4	30·1	3·30	90·12	9·88
190	34·15	30·85	3·35	90·34	9·66

Form der Titer, also in 0·1-Äquivalenten im Liter eingesetzt. Die so erhaltenen Verhältnisse (v) sind natürlich wegen der Veränderlichkeit des Dissoziationsgrades nicht konstant, vielmehr steigen sie mit zunehmender Verdünnung an, entsprechend dem von Wegscheider¹ ausgesprochenen Satze, daß durch Verdünnung eine Verschiebung des Gleichgewichtes auftritt, »welche den osmotischen Druck steigert, also im entgegengesetzten Sinne beeinflußt wie die Verdünnung«.

Um mich zu überzeugen, daß die erhaltenen Zahlen Gleichgewichten entsprechen, habe ich in gleicher Weise die Einwirkung von Natronlauge auf käufliches, chemisch reines, gefälltes CaCO₃ untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle II verzeichnet. Die Zahlen passen ungefähr zu jenen der Tabelle I. Das Gleichgewicht war daher mindestens nahezu erreicht.

¹ Monatshefte für Chemie, 20, 313 (1899).

In roher Annäherung und mit Ausschluß der konzentrierteren Laugen (über 4·7 normal) lassen sich die Verhältnisse v als lineare Funktionen des Gesamttiters T darstellen. Aus den Versuchen Nr. 6 und 9 folgt $v = 569\cdot2 - 7\cdot927 T$. In der Tabelle sind die so berechneten v als $v_{1\text{ber.}}$ aufgeführt, ferner die mit $v_{1\text{ber.}}$ zurückgerechneten Ätznatrongehalte in Prozenten des Gesamttiters als $P_{1\text{ber.}}$. Mit Ausnahme der beiden konzentriertesten Laugen weichen die $P_{\text{ber.}}$ von den gefundenen um weniger als 1% ab.

Es muß jedoch bemerkt werden, daß die Zahlen der Tabelle I regelmäßiger verlaufen als die der Tabelle II und daher vielleicht mehr Zutrauen verdienen. Aus den Versuchen 3 und 6 (Tabelle I) würde sich die Formel ergeben: $v = 584\cdot4 - 8\cdot624 T$, welche die Tabelle I (mit Ausnahme von Versuch I) besser, dafür aber die Tabelle II in der Regel schlechter darstellt. Die mit dieser Formel berechneten Zahlen sind unter $v_{2\text{ber.}}$ und $P_{2\text{ber.}}$ angegeben.

Sieht man von den konzentriertesten Laugen ab, so gibt diese Formel die P der Tabelle I mit einem Fehler von weniger als 0·2%, dagegen die in der Tabelle II mit einer Abweichung von höchstens 1·05% wieder.

$P_{\text{ber.}}$ ergibt sich aus der Formel

$$P = \frac{100 v}{T} \left(-\frac{1}{2} + \sqrt{\frac{1}{4} + \frac{T}{v}} \right).$$

Versuche bei 80°.

Ein Versuch (Nr. 12) wurde bei 80° im Nickeltopf in derselben Weise wie bei 106 bis 110° durchgeführt. Das Gleichgewicht war noch nicht nach 18, wohl aber annähernd nach 32^h erreicht. Bei der langen Versuchsdauer machte sich die Verdampfung des Wassers viel unangenehmer bemerkbar.

Daher wurden die übrigen Versuche in einem verstöpselten Glaskolben ausgeführt. Der Rührer wurde durch einen Quecksilberschluß abgedichtet. Nichtsdestoweniger trat eine nicht unerhebliche Verdampfung ein. Außerdem wurde das Verfahren noch nach einer anderen Richtung abgeändert. Das bei 106 bis 110° angewandte Filtrieren ist dem Einwande ausgesetzt, daß

Tabelle IV (Versuche bei 80°).

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	Berechnete Werte	
											über.	Per.
Versuchsnummer	Versuchsdauer in Stunden	Gesamt-	Ätznatron	Soda	als NaOH <i>P</i>	als Na_2CO_3	Gesamt-Na als Na_2CO_3	Soda	Ätznatron	Gleichgewichts- verhältnis ν		
		Titer $\frac{\%}{10}$ Äqu. im Liter			Prozente des Gesamttiters		Gramm in 100 cm^3					
12	35	53.00	42.20	10.80	79.6	20.4	28.09	5.72	16.88	164.9	186	81.2
13	20	56.20	45.00	11.20	80.0	20.0	29.79	5.94	18.00	180.8	169	79.3
14	40	53.75	43.40	10.35	80.7	19.3	28.47	5.49	17.36	182.0	182	80.7
15	21	51.25	42.20	9.05	82.3	17.7	27.16	4.80	16.88	196.7	194	82.1
16	46	49.00	40.95	8.05	83.6	16.4	25.97	4.27	16.38	208.3	208	83.6
17	27	33.42	34.44	3.98	89.6	10.4	20.38	2.11	13.80	298.1	317	90.1
18	19	30.73	29.03	1.70	94.5	5.5	16.30	0.90	11.62	495.7	522	94.8
19	27	20.45	19.82	0.63	96.9	3.1	10.85	0.33	7.94	623.6	794	97.4
Ausgangsmaterial Na_2CO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, H_2O												
Ausgangsmaterial NaHO , CaCO_3 , H_2O												
20	24	27.53	26.43	1.10	96.0	4.0	14.61	0.58	10.59	635.1	607	95.9
21	2	31.43	29.68	1.75	94.4	5.6	16.67	0.93	11.90	503.5	503	94.6
22	48	38.84	35.06	3.78	90.3	9.7	20.61	2.01	14.05	325.2	306	89.8

die Lösung mit dem Bodenkörper bei sinkender Temperatur in Berührung bleibt, wodurch eine Verschiebung des Gleichgewichtes eintreten kann. Bei 106 bis 110° konnte der hiedurch entstandene Fehler nicht groß sein, da das Filtrieren rasch von statten ging. Bei 80° war aber die Beschaffenheit des Bodenkörpers ungünstiger. Das Filtrieren dauerte lange und das Klärenlassen bei der Versuchstemperatur erforderte sehr lange Zeit. Daher wurden beide Operationen kombiniert; es wurde zuerst bei der Versuchstemperatur klären gelassen und dann von der schwach trüben Lauge herauspipettiert und in kohlenstoffsaurefreier Luft filtriert. Die Proben für die Titrationen wurden bei Zimmertemperatur abgemessen.

Die Abweichungen bei anderen Arten der Probegewinnung übersteigen übrigens in der Regel nicht 0·03 g Äquivalente pro Liter. Nur bei direktem Absaugen an freier Luft erreichte der Fehler ungefähr 0·06 g Äquivalente infolge Kohlensäureanziehung aus der Luft.

Insbesondere bewirkt Gleichgewichtsverschiebung beim Abkühlen keinen erheblichen Fehler. Denn eine bei Zimmertemperatur geklärte Probe gab innerhalb der Fehlergrenzen der Titration (0·01 g Äquivalente) dieselben Werte wie die bei 80° geklärte Probe, wenn letztere ebenfalls bei Zimmertemperatur titriert wurde.

Die Kieselsäureaufnahme aus dem Glas war nicht sehr erheblich. Bei Versuch Nr. 13 (Tabelle IV) enthielt der noch feuchte Schlamm 0·12% SiO₂, die Lösung in 100 cm³ 0·5 g SiO₂ neben 22·1 g NaOH (Soda ebenfalls als NaOH gerechnet). Der hiedurch entstehende Fehler kann den Kaustizierungsgrad höchstens um etwa 0·4% zu hoch erscheinen lassen.

Auch bei 80° wurde das Verhältnis $\frac{[\text{NaOH}]^2}{[\text{Na}_2\text{CO}_3]}$ ausgerechnet. Der Versuch im Nickeltopf weicht von den übrigen merklich ab und wird nicht weiter berücksichtigt. Im übrigen läßt sich das Verhältnis für 4·9- bis 5·4normale Lösungen darstellen durch $v = 479\cdot6 - 5\cdot537 T$. Die hiemit berechneten Werte $v_{\text{ber.}}$ und $P_{\text{ber.}}$ für die Versuche 12 bis 16 sind in der Tabelle angeführt. Die Versuche 14 und 16 sind zur Berechnung der Formel benützt. Versuch 15 ist durch sie gut dargestellt.

Bei der konzentriertesten Lösung (Versuch 13, 5·6-normal) tritt bei Umrechnung in Prozente eine Abweichung von 0·7 ein. Sie liegt nach derselben Richtung wie bei den konzentrierteren Laugen, die bei 106 bis 110° untersucht wurden.

Bei den verdünnten Lösungen (Versuche 17 bis 22, Gesamtnormalität unter 3·9) zeigt sich, daß die Gleichgewichtsverhältnisse bei den Versuchen, die von NaHO und CaCO₃ ausgingen, etwas höher liegen als bei den Versuchen, bei denen Na₂CO₃ und Ca(OH)₂ zusammengebracht wurden. Dies kann von unvollständiger Erreichung des Gleichgewichtes, aber auch von größerer SiO₂-Aufnahme bei den von NaHO ausgehenden Versuchen herrühren. Immerhin lassen sich aber alle Versuche genügend genau durch eine Formel darstellen. Diese wurde gewonnen, indem einerseits aus den Versuchen 17 und 18, andererseits aus 20 und 22 Formeln gerechnet und aus diesen das Mittel genommen wurde. So erhielt man $v = 1337·4 - 26·55 T$. Diese Formel gibt den Kaustizierungsgrad auf $\pm 0·5\%$ wieder.

Die geraden Linien, welche die Abhängigkeit der v vom Gesamttiter ausdrücken, schneiden sich bei $T = 40·8$.¹

Versuche bei 62°.

Es wurde je ein Versuch durchgeführt. Doch wurde das Gleichgewicht selbst nach 40 Stunden nicht annähernd erreicht. Ausgehend von Ca(OH)₂ und Na₂CO₃ wurde nämlich nach 45 Stunden erhalten: Gesamttiter 41·8, NaHO 35·0, Na₂CO₃ 6·8 Zehnteläquivalente im Liter, $\frac{[\text{NaOH}]^2}{[\text{Na}_2\text{CO}_3]} = 180$. Als von CaCO₃ und NaHO ausgegangen wurde, waren nach 40 Stunden die entsprechenden Zahlen 45·2, 40·2, 5·0, 323.

Einfluß der Temperatur.

Die mitgeteilten Beobachtungen zeigen, daß die Kaustizierung bei 80° innerhalb des untersuchten Gehaltsbereiches

¹ Vergl. diesbezüglich Wegscheider, Lieben-Festschrift, p. 225 (1906); Liebig's Ann., 351, 93 (1907).

etwas vollständiger verläuft als bei 106 bis 110°. (Allerdings kann der hier zum Vorschein kommende Unterschied wegen der SiO_2 -Aufnahme bei 80° etwas zu groß sein.) Dieses Verhalten steht in Übereinstimmung mit der allerdings nicht zwingenden Folgerung, die d'Anselme¹ aus seinen Bestimmungen der Löslichkeit des Ätzkalks gezogen hat, dagegen nicht mit der auf unsicheren Grundlagen ruhenden Erwartung Bodländer's,² daß in konzentrierteren Lösungen die Kaustizierung durch Temperaturerhöhung begünstigt werde.

Hienach kann sich die Ausbeute beim Abkühlenlassen eines Kaustizierungsgemisches etwas verbessern; diesem Vorteil steht aber die Vergrößerung der Gefahr von Natronverlusten gegenüber.³

Zum Schlusse sei es mir gestattet, Herrn Professor Dr. Dieffenbach in Darmstadt für die mir gegebenen liebenswürdigen Anregungen, sowie Herrn Professor Dr. R. Wegscheider für die viele Mühe, welche er mir bei der Fortführung dieser Arbeit zu widmen die Güte hatte, meinen ergebensten Dank auszusprechen.

¹ Chem. Zentralbl., 1903, II, 1050.

² Chemiker-Zeitung (Cöthen), 28, 927 (1904); Z. f. angewandte Chemie, 18, 1139 (1905).

³ Wegscheider. a. a. O., p. 228, bezw. 96.
