

Über die Kaustizierung der Soda

(Bemerkungen zu der gleichnamigen Arbeit von H. Walter)

von

Rud. Wegscheider,

k. M. k. Akad.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

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

Die Hauptergebnisse der ungefähr gleichzeitig an dieser Stelle zum Abdruck kommenden Arbeit von H. Walter habe ich bereits kurz an anderer Stelle¹ mitgeteilt und daran eine Besprechung der Sodaverluste beim Kaustizieren geknüpft. Ich habe dort die Annahme bevorzugt, daß die Kurve, welche die Abhängigkeit der Gleichgewichtskonzentrationen vom Gesamttiter der Lösungen darstellt, unstetig verläuft. Daraus wurde gefolgert, daß für 80 bis 110° bei Normalitäten, die zwischen 4 und 5 liegen, ein Wechsel des Bodenkörpers eintritt,² derart, daß bei den höchsten Konzentrationen ein Calciumnatriumcarbonat, bei niedrigeren Calciumcarbonat am Gleichgewichte beteiligt ist.

Zur Zeit der Abfassung der erwähnten Mitteilung waren die Versuche über das Pirssonitgleichgewicht, die Herr Dr. Walter bei 80° mit stark ätznatronhaltigen Lösungen ausgeführt hatte,³ noch nicht vollständig durchgerechnet worden. Diese Versuche, die allerdings durch Kieselsäureaufnahme stark gestört waren, machen es nun einigermaßen wahrscheinlich, daß bei 80° der erwähnte Wechsel des Bodenkörpers

¹ Lieben-Festschrift, p. 224 (1906); Liebig's Ann., 351, 92 (1907).

² Eine ähnliche Unstetigkeit der Gleichgewichtskurve hat Herold (Zeitschr. f. Elektrochem., 11, 417 [1905]), bei der Kaustizierung des Kaliumsulfats nachgewiesen.

³ Vergl. die ungefähr gleichzeitig erscheinende Mitteilung: »Über die Existenzbedingungen der Calciumnatriumcarbonate« von Wegscheider und Walter.

bei einer etwas höheren Konzentration als früher angegeben (Normalität 4·08) eintritt. Denn es wurde wahrscheinlich, daß neben 5-normalen (allerdings kieselsäurehaltigen) Lösungen noch Zersetzung des Pirssonits $\text{CaNa}_2(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ eintritt. Diese Normalität würde allerdings auf 4·2 herabsinken, wenn man das Natriumsilikat vollständig in Abrechnung bringt, was aber nur unter der Annahme zulässig wäre, daß das Natriumsilikat den Dissoziationsgrad der Lösung nicht beeinflusst; letzteres wäre denkbar, wenn es größtenteils in undissoziiertem, kolloidal gelöstem Zustande vorhanden wäre. Da andererseits die Lage des aus den Kaustizierungsversuchen berechneten Knickpunktes durch eine Verschiebung der Gleichgewichtskurven, welche die Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung nicht wesentlich stört, eine erhebliche Verschiebung erleiden kann, so bleibt die Annahme des Wechsels des Bodenkörpers bei 80° bei einer Normalität zwischen 4·2 und 4·9 möglich. Daß die Existenz des Knickpunktes überhaupt noch nicht sichergestellt ist, habe ich bereits früher betont.

Die Form des Calciumcarbonats, welche bei niedrigeren Konzentrationen zwischen 80 und 110° am Kaustizierungsgleichgewicht beteiligt ist, bleibt offen, wenn auch vielleicht die Gegenwart von Kalkspat am wahrscheinlichsten ist. Jedenfalls kommt außer Kalkspat nur Aragonit in Frage, da andere Formen sich wohl vor Erreichung des Gleichgewichtes umwandeln würden und insbesondere bei den von fertigem CaCO_3 ausgehenden Versuchen nicht anzunehmen sind. Der theoretisch zu erwartende Unterschied des Kaustizierungsgrades für Kalkspat und Aragonit hat nach den Löslichkeitsbestimmungen von Foote¹ für etwa 5 normale Lösungen die Größenordnung 2%, für 3-normale 0·8%. Somit ist die Frage, welche CaCO_3 -Form auftritt, insbesondere für konzentriertere Lösungen von Belang.²

Es erübrigt noch, die Zahlen Walter's mit denen anderer Beobachter zu vergleichen. Walter hat bei 108° geringere

¹ Zeitschr. f. physik. Chemie, 33, 751 (1900).

² Es ist daher begreiflich, daß Le Blanc und Novotný in einer vor kurzem erschienenen Arbeit bei Normallösungen keinen Unterschied zwischen Kalkspat und Aragonit fanden (Zeitschr. f. anorg. Chemie, 51, 195 [1906]).

Kaustizierung gefunden als Lunge und Schmid¹ beim Kochen im offenen Gefäß; er ist darauf beim Abschluß seiner Arbeit nicht weiter eingegangen, da die Temperatur bei den Lunge-Schmid'schen Versuchen nicht genau bekannt war und nicht feststeht, mit welcher Genauigkeit der Ersatz des verdampfenden Wassers bewirkt wurde. Nun haben aber vor kurzem Le Blanc und Novotný² bei 100° ungefähr dieselben Ergebnisse erhalten wie Lunge und Schmid. Ich habe daher nunmehr die Versuche dieser Forscher nach den aus den Walter'schen Versuchen folgenden Formeln berechnet.³ Dabei hat sich herausgestellt, daß sowohl die Zahlen von Lunge und Schmidt, als die von Le Blanc und Novotný mit den Walter'schen für 80° ungefähr übereinstimmen, wie folgende Zusammenstellung lehrt.

Versuch von Lunge und Schmid.

‰ Na ₂ CO ₃ in der Lösung vor dem Kaustizieren	Titer (Äqu.: Liter)	Kaustiziert in Prozenten		
		gefunden im Mittel	berechnet für 108°	berechnet für 80°
2	0·3845	99·15	98·9	99·6
5	0·9915	99·1	98·1	99·0
10	2·092	97·3	95·2	97·5
12	2·545	96·5	93·8	96·5
14	3·035	94·95	92·0	95·0
16	3·525	93·85	89·9	92·6
20	4·581	90·85	83·2	85·2

Die Übereinstimmung der Versuchszahlen mit den für 80° berechneten ist mit Ausnahme der beiden höchsten Konzentrationen gut.

Versuche von Le Blanc und Novotný.

Aus den Formeln

$$v_{108} = 58\cdot44 - 8\cdot624 T \text{ und } v_{80} = 133\cdot74 - 26\cdot55 T$$

wurde durch lineare Interpolation die Formel

$$v_{\vartheta} = 348\cdot88 - 2\cdot6893 \vartheta - (77\cdot767 - 0\cdot640214 \vartheta) T$$

¹ Ber. d. Deutsch. chem. Ges., 18, 3288 (1885).

² Zeitschr. f. anorg. Chemie, 51, 181 (1906).

³ Für 108° wurde die Formel $v = 58\cdot44 - 8\cdot624 T$ benützt.

gebildet, wo T die Gesamtnormalität der Lösung, ϑ die Temperatur in Zelsiusgraden bedeutet. Hieraus folgt für 100° $v = 79.95 - 13.746 T$. Diese Formeln sollen mindestens für 2—4-normale Lösungen gelten.

NaHO (Mol.: Liter)	Na ₂ CO ₃ (Mol.: Liter)	Titer (Äqu.: Liter)	Kaustiziert in Prozenten		
			gefunden	berechnet für 100°	berechnet für 80°
0.9974	0.0047	1.0068	99.1	98.6	99.1
0.9999	0.0046	1.0091	99.1	98.2	99.1
1.0174	0.0019	1.0212	99.6	98.1	99.1
1.0048	0.0022	1.0092	99.6	98.2	99.1
2.0063	0.0224	2.0511	97.8	96.4	97.4
2.0063	0.0302	2.0667	97.1	96.4	97.3
1.9373	0.0284	1.9941	97.2	96.7	97.6
1.9648	0.0255	2.0158	97.5	96.4	97.6

Die Beobachtungen stehen mit den für 80° berechneten Zahlen ausnahmslos in guter Übereinstimmung.

Die Anwendung der obigen Temperaturformel auf die Versuche bei niedrigerer Temperatur gibt ebenfalls genügende Übereinstimmung (für Normallösungen bei 60° gefunden 98.8 bis 99.6%, berechnet 99.3%, für 20° gefunden 98.8%, berechnet 99.4%). Diese Übereinstimmung bei den hohen Kaustizierungsgraden ist aber ziemlich belanglos. Bei 150° versagt die Formel, da sie bis zu 3-normalen Lösungen negative v liefert.

Angesichts der Übereinstimmung der Beobachtungen von Lunge-Schmid und Le Blanc-Novotný mit den Walterschen für 80° könnte man daran denken, daß bei ersteren Versuchen eine Gleichgewichtsverschiebung beim Abkühlen stattgefunden hat. Gegen diese Annahme spricht, daß Le Blanc und Novotný auf rasche Abkühlung bedacht waren.¹ Andererseits hat aber Walter beobachtet, daß bei 106 bis 110° nach zwei Minuten bereits $57\frac{1}{2}\%$ der Soda kaustiziert waren. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist also etwas über 100° sehr groß, während sie unterhalb 80° nach Walter's Beobachtungen bereits sehr gering ist, so daß Klärenlassen bei 80° und Filtrieren bei Zimmertemperatur zu nahezu denselben Ergebnissen führt.

Es muß daher unentschieden bleiben, worauf die übrigens geringen (weil nur 1% im Kaustizierungsgrad betragenden) Differenzen der Versuche bei und etwas über 100° beruhen.

¹ A. a. O., p. 188.