

Löslichkeitsuntersuchungen im wäßrigen System $\text{H}_2\text{SO}_4\text{—Na}_2\text{SO}_4\text{—CaSO}_4$.

Von

Th. Kleinert und Ph. Wurm.

Aus der Zellwolle Lenzing Aktiengesellschaft, Lenzing (Oberösterreich).

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 23. Jan. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 31. Jan. 1952.)

Im wäßrigen System $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{—CaSO}_4$ liegen Löslichkeitsuntersuchungen von *A. E. Hill* und *J. H. Wills*¹ vor, die die Bildung von Doppelsalzen der Formeln $2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sowie $\text{CaSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{CaSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ nachgewiesen haben.

In Untersuchungen über die Rolle des gebundenen Kalkes von Kunstfasernstoff im Viskoseprozeß² konnte gezeigt werden, daß die Hauptmenge des Kalkes bei der Zellstoffalkalisierung

¹ *A. E. Hill* und *J. H. Wills*, *J. Amer. chem. Soc.* **60**, 1647—1655 (1938).

² *Th. Kleinert* und *W. Wincor*, Zur Kationenaufnahme von Cellulosematerialien I. *Svensk Papperstidn.* **53**, 638—643 (1950). — *Th. Kleinert*, Gebundener Kalk in Kunstfasernstoff II. Einfluß auf die Viskosefiltration. *Textil-Rundschau* (St. Gallen), im Druck.

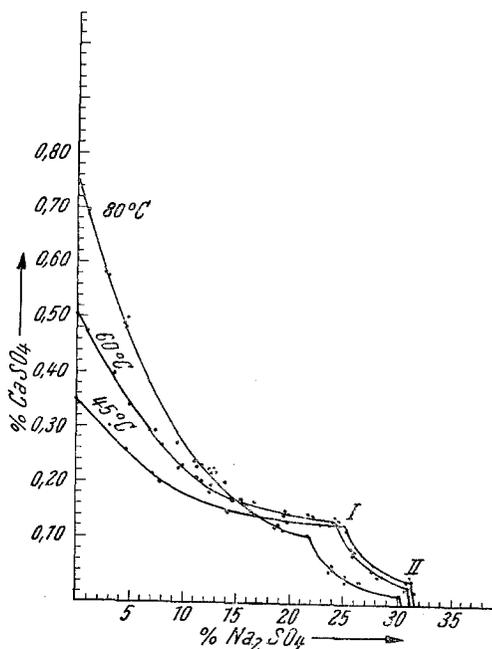


Abb. 1. Löslichkeitsisothermen bei 45, 60 und 80° C.

in komplexer Form gelöst wird. Ein Teil bleibt jedoch in der Alkalicellulose, gelangt in die Viskose und schließlich in Form von CaSO_4 in die Fällbäder, die neben Schwefelsäure Natriumsulfat enthalten. Beim Regenerieren dieser Fällbäder durch Eindampfen im Vakuum kommt es unter bisher nicht bekannten Bedingungen zur Bildung von schwerlöslichen Ausscheidungen in den Verdampferrohren, die wir in einigen Fällen als Doppelsalz ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$) identifizieren konnten. Um Ausscheidungen und die dadurch entstehenden Betriebsstörungen zu vermeiden, sollten die Bildungsbedingungen unter den bei der Spinnbadeindampfung herrschenden Verhältnissen bestimmt werden. Zu diesem Zwecke wurden im wäßrigen System H_2SO_4 — Na_2SO_4 — CaSO_4 die Löslichkeitsgleichgewichte an Hand der Sättigungskonzentrationen und der Zusammensetzung der Bodenkörper, und zwar bei Temperaturen von 45, 60 und 80° C, bestimmt. Zur Gleichgewichtseinstellung wurden die Ansätze in bewegten Kolben im Thermostaten 48 Stdn. auf die Gleichgewichtstemperaturen erwärmt.

Die Befunde sind in den Tabellen 1, 2 und 3 zusammengefaßt und in Abb. 1 dargestellt.

In der Abbildung können die Schwefelsäurekonzentrationen senkrecht zur Zeichenebene aufgetragen gedacht werden. Da die numerischen Werte selbst annähernd konstant sind, lassen sich die Befunde in einem zweiachsigen Koordinatensystem graphisch darstellen.

Tabelle 1.
Temperatur 45° C.

100 g Lösung enthalten			Bodenkörper
g H_2SO_4	g Na_2SO_4	g CaSO_4	
9,32	0,00	0,365	$\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
9,33	2,04	0,344	$\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
9,21	2,82	0,318	$\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
9,09	4,70	0,279	$\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
8,89	7,07	0,236	$\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
8,88	7,79	0,222	$\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
8,46	14,15	0,167	$\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
8,14	19,68	0,150	$\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
7,85	22,63	0,147	$\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
7,85	23,36	0,145	$\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
7,67	25,21	0,143	(I) $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$
7,63	25,26	0,135	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$
7,55	25,78	0,112	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$
7,29	27,84	0,071	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$
7,01	31,13	0,046	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$
7,01	31,27	0,044	(II) $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$ und Na_2SO_4
7,01	31,52	0,018	Na_2SO_4
7,08	31,70	0,000	Na_2SO_4

Tabelle 2.
 Temperatur 60° C.

100 g Lösung enthalten			Bodenkörper
g H_2SO_4	g Na_2SO_4	g CaSO_4	
9,34	0,00	0,525	$\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
9,44	0,68	0,493	$\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
9,15	3,32	0,415	$\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
9,12	4,87	0,359	$\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
8,96	6,80	0,315	$\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
8,95	7,16	0,312	$\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
8,92	7,93	0,287	$\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
8,72	9,77	0,248	$\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
8,61	11,44	0,226	$\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
8,61	11,61	0,220	$\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
8,55	12,46	0,205	$\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
8,57	12,56	0,215	$\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
8,41	15,32	0,187	$\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
8,23	15,97	0,176	$\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
8,27	16,56	0,186	$\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
8,20	19,53	0,166	$\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
8,16	19,56	0,161	$\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
8,10	19,76	0,163	$\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
8,06	21,76	0,161	$\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
7,97	22,02	0,159	$\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
7,72	23,11	0,154	$\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
7,72	24,25	0,151	(I) $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$
7,49	28,20	0,054	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$
7,68	28,49	0,052	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$
7,43	27,60	0,061	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$
7,09	30,92	0,035	(II) $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$ und Na_2SO_4
7,11	31,23	0,000	Na_2SO_4

Die Abbildung zeigt Isothermen mit je zwei invarianten Punkten (I und II), die die Kurven des Doppelsalzes $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$ einerseits gegen die Sättigungskurven des Gipses bzw. Anhydrits, andererseits gegen die Sättigungskurven des wasserfreien Natriumsulfats abgrenzen. Andere Doppelsalze, wie das Salz $2 \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}^3$, wurden nicht gefunden. Der Verlauf der Kurvensysteme zeigt, daß für das Glaubersulfatgleichgewicht die CaSO_4 -Sättigungskonzentrationen mit steigenden Temperaturen sinken, das heißt die Glaubersulfatbildung begünstigt wird, woraus sich bestimmte Folgerungen⁴ für den technischen Betrieb von Spinnbadeindampfern ergeben.

³ *Gmelin-Kraut*, Handbuch der anorganischen Chemie, Bd. II, Abt. 2, S. 355 und 356. 1909.

⁴ Darüber wird an anderer Stelle eine Veröffentlichung erfolgen.

Tabelle 3.
Temperatur 80° C.

100 g Lösung enthalten			Bodenkörper
g H ₂ SO ₄	g Na ₂ SO ₄	g CaSO ₄	
9,25	0,00	0,767	CaSO ₄
9,35	1,02	0,709	CaSO ₄
9,27	1,08	0,716	CaSO ₄
9,23	2,80	0,600	CaSO ₄
9,21	2,79	0,596	CaSO ₄
9,07	4,42	0,506	CaSO ₄
9,09	4,54	0,517	CaSO ₄
9,08	4,65	0,498	CaSO ₄
8,93	7,11	0,387	CaSO ₄
9,32	9,42	0,292	CaSO ₄
8,69	11,12	0,259	CaSO ₄
8,67	11,15	0,276	CaSO ₄
8,62	11,46	0,250	CaSO ₄
8,62	11,53	0,250	CaSO ₄
8,54	12,43	0,240	CaSO ₄
8,58	12,63	0,237	CaSO ₄
8,39	14,71	0,188	CaSO ₄
8,24	16,27	0,171	CaSO ₄
8,20	18,92	0,139	CaSO ₄
8,19	18,85	0,140	CaSO ₄
8,19	18,92	0,140	CaSO ₄
8,15	19,16	0,137	CaSO ₄
8,04	21,61	0,125	(I) CaSO ₄ und Na ₂ SO ₄ · CaSO ₄
8,07	21,69	0,123	Na ₂ SO ₄ · CaSO ₄
7,75	22,94	0,070	Na ₂ SO ₄ · CaSO ₄
7,52	23,77	0,060	Na ₂ SO ₄ · CaSO ₄
7,52	23,78	0,066	Na ₂ SO ₄ · CaSO ₄
7,52	24,01	0,061	Na ₂ SO ₄ · CaSO ₄
7,76	25,07	0,040	Na ₂ SO ₄ · CaSO ₄
7,79	25,08	0,050	Na ₂ SO ₄ · CaSO ₄
7,67	26,27	0,040	Na ₂ SO ₄ · CaSO ₄
7,24	30,27	0,019	(II) Na ₂ SO ₄ · CaSO ₄ und Na ₂ SO ₄
7,31	30,39	0,000	Na ₂ SO ₄