

Malherbe og soda 1776

Af Ole Bostrup, Rasmus Fehrmann og Hans Jørgen Styhr Petersen

Indledning

I slutningen af 1700-t var der dukket et gevaldigt behov for soda op. Stoffet skulle bruges til sæbe og andre vaskemidler, til fremstilling af glas og som udgangspunkt for en række andre kemikalier. Soda findes naturligt i de såkaldte natronsøer, hvoraf den kendteste lå i Egypten mellem Cairo og Alexandria. Det blev importeret herfra, men forekomsterne dækkede ikke den begyndende industris behov.

Man forsøgte sig med afbrænding af tang, men udbyttet var ringe, og kvaliteten var slet.

Samtidigt var man blevet klar over, at det er den samme base, der findes i havsalt som i soda. Dette skal forstås således, at salte blev betragtet som additionsprodukt af syre og base. Soda (natriumcarbonat) blev opfattet som kulsur natron, havsalt (natriumchlorid) som saltsur natron.

Denne opfattelse medførte, at man måtte kunne fremstille soda af havsalt ved at udskifte saltsyren i havsaltet med kulsyre. - Det forsøgte man så at gøre.

Biografi

François Joseph Marie Malherbe fødtes den 30. oktober 1733 i Rennes (Bretagne). I 1752 indtrådte han i benediktinerklosteret St-Mélaine i Rennes og studerede sprog og naturvidenskab. 1774 oversatte han værker af J.J. Becher og G.E. Stahl. 1775 blev han med titel af professor knyttet til klosteret St-Germain des Près i Paris.

Abbed Malherbe døde i Paris den 17. februar 1827. Han nåede således at opleve Den kemiske Revolution og den begyndende kemiske storindustri.

Malherbemetoden

1776 præsenterede han i Videnskabernes Selskab i Paris en metode til udvinding af soda af havsalt. Malherbe gik en omvej. Saltsur natron blev behandlet med vitriololie (svovlsyre), og der dannedes glaubersalt (natriumsulfat). Dette stof glødedes herefter med rigeligt trækul (carbon) og jern, hvorved det ønskede soda var fremkommet.

I 1777 fik han tildelt en pris for sin opdagelse, og de første skridt til en sodafabrik efter metoden blev foretaget i Croisic i Bretagne. 1782 åbnedes i Port Lavigne ved Nantes endnu en fabrik med fremstilling af Malherbesoda. 1783 fik Hollenweger og Meusnier privilegium til at åbne endnu en fabrikation af Malherbesoda.

Leblancmetoden

Nicolas Leblanc (1742-1806) fik o. 1787 den idé at sætte kridt til til blandingen af glaubersalt og trækul, og i løbet af få år

fortrængte denne metode Malherbemetoden, og det blev Leblancmetoden, der blev grundlaget for den engelske alkali-industri i den første halvdel af 1800-t.

Teori

Med moderne nomenklatur og formler kan reaktionerne beskrives ved:

Fremstilling af svovlsyre ved opvarmning af jern(II)sulfat—vand (1/7)

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{FeO} + 6\text{H}_2\text{O}$
eller bedre af jern(III)sulfat.

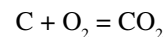
Fremstilling af natriumsulfat ved opvarmning af natriumchlorid med svovlsyre

$2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl}$
Malherbeomdannelse af natriumsulfat til natriumcarbonat

$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Fe} + 2\text{C} = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{FeS} + \text{CO}$
Leblancomdannelse af natriumsulfat til natriumcarbonat

$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CaCO}_3 + 4\text{C} = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaS} + 4\text{CO}$
De to sidste reaktioner følges op af

$2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$
Der anvendes stort overskud af carbon, som delvist brænder væk ved glødningen



Fremgangsmåde

I en morter gnides en blanding af 5,0 g vandfrit natriumsulfat (35,2 mmol Na_2SO_4), 5,0 g trækul (417 mmol C) og 5,0 g jernpulver (89,5 mmol Fe) godt sammen og overføres til en nikkeldigel (hverken porcelæn eller kvarts kan tåle smeltet natriumcarbonat), der lukkes med et låg, hvorefter det hele vejes. I et stinkskab opvarmes digel med indhold så kraftigt som muligt (Meker eller Teclubrænder).

Efter afkøling vejes digel med låg og indhold. Reaktionsproduktet udluges med 50 mL varmt vand i små portioner. Filtratet overføres til et vejet bægerglas, der atter vejes. Tilsæt 50 mL afvejet 4 M HCl og mål vægttabet. Heraf kan man beregne udbyttet af soda.

Resultater

Der er anvendt 35,2 mmol Na_2SO_4 , derfor kan man vente, at der dannes 35,2 mmol Na_2CO_3 , som ved syretilsætning vil udvikle 35,2 mmol $\text{CO}_2 = 1,55 \text{ g CO}_2$. Af tabellen ser man, at udbyttet svinger mellem 41% og 94%.

Vægttabet under glødningen skyldes dels, at carbon er blevet bundet i carbonatet; teoretisk $35,2 \text{ mmol C} = 0,42 \text{ g}$. Omkring halvdelen af overskuddet, $5,0 \text{ g} - 0,42 \text{ g} = 4,58 \text{ g}$, er brændt væk.

glødetid	vægttab ved glødning		vægttab ved syretilsætning		relativt sodaudbytte
	fundet	beregnet	fundet	beregnet	
10 min	2,81 g	4,34 g	1,46 g	1,55 g	94 %
20 min	2,32 g		0,64 g		41 %
180 min	3,89 g		1,18 g		76 %

Tabel 1. Fremstilling af soda efter den af Malherbe angivne metode.

Rent vand med alle midler - fra jern til aluminium

Kemira Miljø er specialist i rensning af spildevand ved brug af kemisk fældning.

Vi råder over markedets bredeste sortiment af sure og basiske fældningsprodukter samt en lang række special- og blandingsprodukter. Desuden stiller vi en omfattende KnowHow samt det nødvendige prøveudstyr til disposition. Uanset typen af spildevand kan vi således altid skræddersy den mest effektive løsning.

Kontakt Kemira Miljø hvis du ønsker et samlet overblik over såvel de jernbaserede som de aluminiumbaserede fældningsmidler:



Den optimale rensning af spildevandet kommer naturen og de kommende generationer til gode.



Den individuelle løsning på rensning af spildevand finder du i markedets bredeste udvalg af fældningskemikalier hos Kemira Miljø.



Måde Industrivej 19 - DK-6705 Esbjerg Ø
Fax: 75 45 25 75 - Tlf: 75 45 25 55 - www.kemira-miljoe.dk

Kemira Miljø er en dansk virksomhed i den internationale, finske Kemira koncern. Som verdens førende producent af fældningsmidler til vandrensning går vi foran i udviklingen af ny miljøteknologi. Kvalitet og miljø styres og fastholdes via ISO 9002 og 14001 systemerne.



Fældningsmidler:

ALG
ALS
AVL
AVR
Chemisorb
Fericlar
Ferrokem
Ferrocul
Finnferri
JKL
JKL-S
FERIX-3
FERIX-XL1
FERIX-XL3
FIN-12
FIN-22
PAN-1
PAN-4
PAS-1
PAS-2
PAX-9
PAX-10
PAX-11
PAX-12
PAX-14
PAX-14 N
PAX-16
PAX-16 S
PAX-18
PAX-20
PAX-21
PAX-23
PAX-XL1
PAX-XL3
PAX-XL9
PAX-XL10
PAX-XL19
PAX-XL30
PAX-XL31
PAX-XL32
PAX-XL33
PAX-XL34
PAX-XL36
PAX-XL37
PAX-XL39
PAX-XL60
PAX-XL60 S
PAX-XL61
PAX-XL61 S
PAX-XL63
PAX-XL70
PAX-XL71
PAX-XL72
PAX-24
PAX-XL610
PIX-088
PIX-105
PIX-110
PIX-111
PIX-112
PIX-113
PIX-115
PIX-122
PIX-123
PIX-130
PIX-131
PIX-132
PIX-211
PIX-212
PIX-310
PIX-320
PIX-322
PRO-9
SAX-19
SAX-20
SAX-23
SAX-27

BJØRNSØN + HANSEN - Odense

Forsøgene viser, at natriumcarbonat på ca. 10 min kan vindes af natriumsulfat ved Malherbes metode med et rimeligt udbytte — mellem ca. 50% og 100%.

Historisk kemi

Mange af vort tidsskrifts læsere fortæller os, at de gerne vil undervise i historisk kemi, men de holdes tilbage på grund af manglende materialer.

Det synes vi er synd. Derfor har vi udviklet småforsøget, som kan udføres på et kvarter, og som samtidig kan være et udgangspunkt for en samtale om sodafremstilling og nyttig kemi.

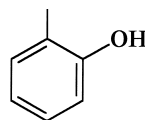
Litteratur

1. BOSTRUP, O. 1997: Leblancs skæbne - en alternativ fremstilling *Dansk Kemi* 12: 30
 2. DÉRÉ, A.C.; DHOMBRES, J. 1996: L'industrie de la soude en Bretagne *Archives internationales d'histoire des sciences* n. 136, vol. 46: 39
 3. KRAGH, H.; STYHR PETERSEN, H.J. 1995: *En nyttig videnskab. Episoder fra den tekniske kemis historie i Danmark* (København: Gyldendal): 102-104
 4. BOSTRUP, O. 1988: Vitriololie *Dansk Kemi*: 315-316
- Øg henvisninger i disse fremstillinger.

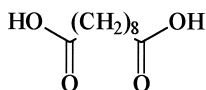
Kilde

1. Lelièvre, Pelletier, d'Arcet; Giroud 1794: Rapport sur les divers moyens d'extraire avec avantage le Sel de soude du Sel marin *Journal de physique, de chimie, d'histoire naturelle, et les arts* 2: 118

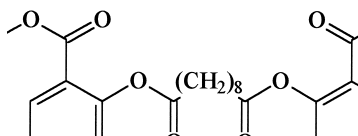
Nyt om aspirin



salicylsyre



sebacinsyre



Salicylsyre er 2-hydroxybenzoesyre, se figur.

Aspirin er et af de mest benyttede lægemidler. Aspirin er 2-acetyloxybenzoesyre, og aspirin nedbrydes i det sure miljø i maven til salicylsyre. Salicylsyre kan forårsage alvorlige bivirkninger såsom mavesår og cancer. Derfor er det af interesse at udvikle en depotform, som langsomt frigør lægemiddelstoffet.

Det synes nu at være lykkedes for Kathryn Uhrich ved Rutgers Universitet. Ved sammenkobling af 2 molekyler

salicylsyre og 1 molekyle sebacinsyre har hun fået dannet enheder, der kan polymerisere. 1 molekyle af den polymere kan indeholde op til 100 molekyler salicylsyre.

Bos

2000: Drugs on a string. *Chemical & Engineering News*. 11. september: 29. PEDERSEN, CARL TH. 2000: Nyt om aspirin – eller til lykke med en 101 års fødselsdag. *Dansk Kemi* 12: 37.

Nyt om et surt liv

Katrina J. Edwards og kolleger har fundet en mikroorganisme, som kan leve ved pH = 0,5. I dette sure miljø kan den omdanne jern(II) til jern(III). Det dannede jern(III) oxiderer pyrit til svovlsyre: $\text{FeS}_2 + 14\text{Fe}^{3+} + 8\text{H}_2\text{O} \rightarrow 15\text{Fe}^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-} + 16\text{H}^+$. Den sidstnævnte forsurende reaktion kan således forløbe uden ilttilførsel.

Bos

2000: Iron-oxidizing organism passes an acid test. *Chemical & Engineering News*. 13. marts: 41.