

Kalorimetrische Studien an aktivem Magnesiumoxyd aus natürlichem Magnesit*)

W. Treffner, Radenthein

(Herstellung aktiver MgO-Präparate. Messung ihrer Lösungswärme in Salzsäure. Diskussion der Ergebnisse. Ein adiabatisches Langzeitkalorimeter. Hydratation kaustischer Magnesia unter adiabatischen Bedingungen. Kinetische Betrachtungen. Reaktionsmechanismus. Ausblick.)

(The preparation of active MgO products. Measurement of their heat of solution in hydrochloric acid. Discussion of results. An adiabatic long-time calorimeter. Hydration of caustic magnesia under adiabatic conditions. Kinetic considerations. The mechanism of reaction. Prospects.)

(Préparation de composés actifs de MgO. Mesure de leur chaleur de dissolution dans l'acide chlorhydrique. Discussion des résultats. Un calorimètre adiabatique pour mesures de longue durée. Hydratation à pression constante de la magnésie caustique. Considérations cinétiques. Mécanisme de la réaction. Perspectives.)

1. Einführung

Über den Reaktionstypus $AB(\text{starr}) \rightarrow A(\text{starr}) + B(\text{gasförmig})$ lesen wir in einer Arbeit von E. Rosenkranz aus dem Jahre 1931 (1): „Eine Reihe von Untersuchungen haben gezeigt, daß obige Reaktion im allgemeinen nicht in der von der klassischen Chemie geforderten Einfachheit vor sich geht. Es lassen sich sowohl die Phänomene des Zerfalls als auch die physikalisch oft ganz verschiedenen Eigenschaften der entstehenden Phasen erklären, wenn man annimmt, daß die Reaktion nicht im oben genannten Sinne verläuft, sondern die anfängliche Entstehung einer instabilen Form zuläßt. In manchen Fällen ist es gelungen, einen extremen Fall dieses instabilen Zustandes, die Pseudostruktur, röntgenoskopisch zu erfassen...“

Solche instabile Zwischenzustände müssen wir auch bei der Zersetzung von Magnesiumkarbonat annehmen, und elektronenoptische und Feinstrukturaufnahmen F. Kahlers (2) haben auch tatsächlich gezeigt, daß solche Zustände vorhanden sind, beziehungsweise durchlaufen werden. Die Instabilität findet ihren Ausdruck in erhöhter Reaktionsbereitschaft (Aktivität) des Reaktionsprodukts, deren Ursache in der geringen Teilchengröße und in Gitterstörungen zu suchen ist**). Die Herstellung solcher Präparate gelingt beim vorsichtigen Brennen von Magnesit („kaustisch gebrannter Magnesit“ der Technik).

Ein Maß für die Größe der Aktivität ist neben der katalytischen Wirksamkeit und dem Adsorptionsvermögen, wo nur die Aktivität einzelner Oberflächenstellen berücksichtigt wird, der Wärmeinhalt der Präparate, ausgedrückt in der Lösungswärme oder Hydratationswärme. R. Fricke und Mitarbeiter haben in einer Reihe von Untersuchungen über Wärmeinhalt und Gitterstruktur verschiedener aktiver Metalloxyde (Fe, Zn, Be) berichtet. Sie stellten

unter anderem auch aus Magnesiumhydroxyd durch vorsichtiges Brennen bei verschiedenen Temperaturen aktive Oxyde dar, bestimmten ihre Lösungswärme in Salzsäure und machten von den gleichen Präparaten Röntgenaufnahmen (3). Ihr aktivstes Präparat hatte einen Mehrgehalt an Energie von 2700 cal/Mol gegenüber inaktivem MgO. Auf Grund der Feinstrukturanalyse gibt Fricke die beobachteten Gitterdehnungen und regellose Desorientierungszustände als die wahrscheinliche Ursache für den erhöhten Energieinhalt an.

Auch eine Reihe anderer Forscher hat sich mit der Messung von Lösungswärmen von (inaktivem) Magnesiumoxyd und -hydroxyd befaßt, wie folgende Zusammenstellung zeigt. (Die letzten Werte, die dieser Arbeit entstammen, sind hier vorweggenommen.)

Tabelle 1

Beobachter	Lösungsmittel Meßtemperatur	Lw von MgO kcal/Mol	Lw von Mg(OH) ₂ kcal/Mol	Hw von MgO kcal/Mol
Berthelot 1887 (4)				5,4
Mixter 1915 (4)	Na ₂ O ₂ -Methode			9,4
Roth 1928 (5)	HCl. 28 aq; 50° C	34,75	26,56	8,19
Schwiete- Prauschka 1935 (6)	HNO ₃ . 26 aq	35,82		
		12 aq		
		9 aq		
		5 aq		
Fricke 1935 (3)	HCl. 13 aq; 19° C	36,50	27,45	9,05
Giauque-Archibald 1935 (7)	HCl. 55 aq; 25° C	36,493	26,70	9,739
Taylor-Wells 1939 (8)	HCl. 28 aq	35,72		„variieren sehr stark“
Treffner 1948	HCl. 18 aq; 21° C	35,64	27,03	8,61

2. Herstellung der Präparate

Als Ausgangsmaterial zur Herstellung der Präparate wurde ein Rohmagnesit aus dem Zillertal (Tirol) verwendet. Seine Zusammensetzung war folgende:

2,19% SiO₂
0,77% Fe₂O₃
0,53% Al₂O₃
0,60% CaO
45,79% MgO
50,12% CO₂.

*) Auszug aus der Diplomarbeit an der Technischen Hochschule Graz (Lehrkanzel Prof. Dr. G. F. Hüttig), ausgeführt im Forschungslaboratorium der Österreichisch-Amerikanischen Magnesit A. G., Radenthein.

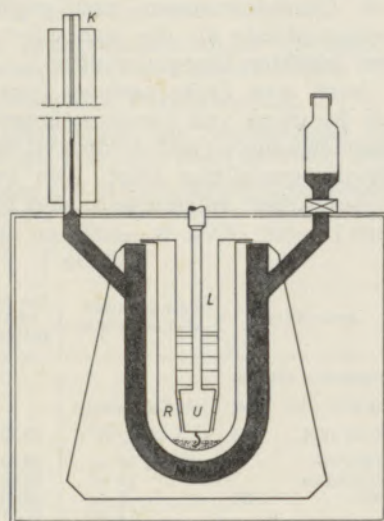
***) Über dieses Thema wird demnächst in dieser Zeitschrift berichtet.

Zu gegebener Zeit sollen diese Untersuchungen auch auf Magnesite anderer Zusammensetzung wie auch auf reines $MgCO_3$ ausgedehnt werden, um den Einfluß der Verunreinigung möglichst quantitativ kennenzulernen. Erfahrungsgemäß üben Silikate und besonders Eisenoxyd einen erheblichen Einfluß auf die Ausbildung größerer Aggregate aus, wobei eine weitgehende Gitterordnung durch Eliminierung der Störstellen erhalten wird, verbunden mit einem Absinken der Aktivität des Präparats. Bei obigem Rohmaterial mit seinem niedrigen Fe- und Si-Gehalt ist also eine deutliche und gut meßbare Aktivität zu erwarten.

Das Brennen des Rohmagnesits erfolgte in einer Muffel unter Luftzutritt während je 14 Stunden bei Temperaturen von 500, 550, 600 und 700 Grad C. Die Temperaturregelung der Muffel erfolgte auf ± 5 Grad genau. Aus dem Glühverlust der gebrannten Präparate wurde die Zusammensetzung und der MgO-Gehalt berechnet.

3. Lösungswärme in Salzsäure; Größe der Aktivität

Zur Bestimmung der Lösungswärme in Salzsäure stand ein Expansions-Flüssigkeitskalorimeter nach Schottky zur Verfügung (Figur 1), dessen Wirkungsweise leicht zu erkennen ist. Die Wärme, die im Reaktionsraum entwickelt wird, teilt sich dem Mantelraum mit, in dem sich Alkohol befindet. Der Alkohol dehnt sich aus und steigt in einer Kapillare in dem Maße hoch, als er vom Reaktionsraum her erwärmt wird. Die Steighöhe wird in Millimetern abgelesen und ist ein Maß für die entwickelte Wärme.



Figur 1

Die Eichung erfolgte mit KCl. Da die Mantelflüssigkeit zugleich Thermometerflüssigkeit ist, entfiel die Bestimmung eines eigentlichen Wasserwertes: Die Steighöhe in Millimetern konnte direkt auf cal geeicht werden, gleiche Mengen Lösungsmittel und etwa gleiche Einwaagen vorausgesetzt. Der Eichwert betrug $1 \text{ mm} = 0,16 \text{ cal}$, bzw. $1 \text{ cal} = 6,2 \text{ mm}$. Die Auswertung erfolgt auf graphischem Wege. Die Genauigkeit der Messungen betrug im Durchschnitt $1,2\%$.

Bei der Bestimmung der Lösungswärme des in den Präparaten enthaltenen Magnesiumoxyds mußte die Lösungswärme der vorhandenen und mitgelösten Verunreinigungen berücksichtigt werden. Da ein geeignetes Kalorimeter leider nicht zur Verfügung stand (etwa ein Flußsäure-Kalorimeter, bei höherer

Temperatur arbeitend), kam noch die weitere Unannehmlichkeit dazu, daß sich unter den milden Lösungsbedingungen im Kalorimeter nur ein gewisser Anteil der vorhandenen Bestandteile löste (bei MgO selbst betrug er allerdings immer über 90%). Es mußte daher in allen Fällen die Menge des Gelösten und Ungelösten analytisch erfaßt werden. Nach Abzug der zur Lösung der Verunreinigungen verbrauchten Wärmemengen ergab sich für die Lösungswärmen des in den Präparaten enthaltenen Oxyds das folgende Bild:

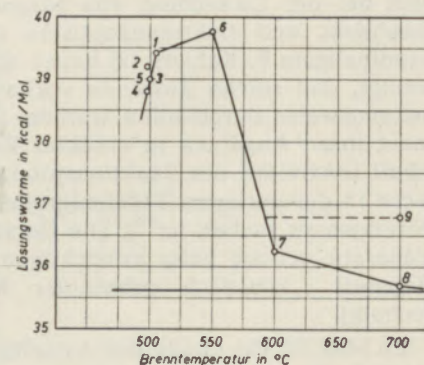
Tabelle 2

Präparat Nr.	Brenntemperatur Grad C	Brenndauer Stunden	Dissoz.-Grad	Lösungswärme in kcal/Mol
2	500	14	0,54	39,20
3	500	14	0,56	39,00
5	500	14	0,56	39,02
6	550	14	0,97	39,76
7	600	14	1,00	36,25
8	700	14	1,00	35,70
9	700	3	0,99	36,97
10 (inaktiv)	950	13	1,00	35,64

Die Zahlen sind Mittelwerte aus mindestens je fünf Einzelmessungen.

Beim Betrachten der Figur 2 fällt das Maximum bei 550 Grad Brenntemperatur und der starke Abfall der Aktivität zwischen 550 und 600 Grad besonders auf. Der Mehrgehalt an Energie des im Präparat 6 enthaltenen MgO gegenüber inaktivem Material beträgt $4,1 \text{ kcal/Mol}$.

Diese große Energiedifferenz kann in verschiedenen Faktoren ihre Ursache haben. Ganz allgemein wird ein Präparat um so energiereicher sein können, je mehr Möglichkeiten es bei seiner Entstehung hat, bestimmte Zwangszustände oder Zwischenformen einzunehmen und sie zu behalten. Nach F. Kahler (2) ist die Aktivität des durch Karbonatzerfall entstandenen Oxyds um so größer, bei je tieferen Temperaturen (bezogen auf den Schmelzpunkt des Oxyds) der Zerfall stattfindet. Nach diesem Prinzip müßten die bei 500 Grad gebrannten Präparate die energiereichsten sein; bei höheren Brenntemperaturen müßte die Aktivität, etwa nach einer e-Potenz, abnehmen. Höhere Temperaturen bedingen auch rasche „Ausheilung“ der Gitterbaufehler und fortschreitende Rekristallisation. Bei höheren Tempe-



Figur 2

raturen wird auch der rekristallisationsfördernde Einfluß der Ferrite und Silikate mehr und mehr ins Gewicht fallen, so daß der weiterhin bemerkbare starke Abfall der Aktivität oberhalb 550 Grad erklärbar ist.

Zur Erklärung des Aktivitätsmaximums bei 550 Grad (bei einem Magnesit anderer Zusammensetzungen kann es sich natürlich verschieben) kann folgende Literaturstelle in einer Arbeit von Hüttig-Görk (9) herangezogen werden; dort heißt es, daß die Lücken, die bei Entfernung von Addenden (in unserem Falle also des CO_2) zurückbleiben, um so energiereicher (und langlebiger) sind, je fester der entfernte Addend vorher gebunden war. Nun sind die fest gebundenen Addenden aber erst wieder bei höherer Temperatur entfernbare, so daß die beiden Prinzipien (das Kahlersche und das Hüttig-Görksche) in ihren Auswirkungen entgegengesetzt sind, was zu einem Maximum der Aktivität in einem mittleren Temperaturbereich führen würde. Dies ist hier tatsächlich der Fall.

Für das Zustandekommen dieses Maximums dürfte in unserem Fall noch folgendes beitragen: Nach Untersuchungen über die katalytische Wirksamkeit eines Gemisches von $\text{MgO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ während des Überganges in Ferrit von Rosenkranz-Steiner-Kittel, mitgeteilt von Hüttig (10), wird das Maximum der katalytischen Aktivität bei einer Temperatur erreicht, bei der die Bildung kristallisierter Aggregate des Spinells erst beginnt, die Hauptmenge des Bodenkörpers jedoch noch die Vorstufen zur Spinellbildung einnimmt. Dies ist nach Kahler bei unserem Material im Temperaturbereich zwischen 500 und 550 Grad C der Fall.

Es ist einleuchtend (siehe Präparat 9!), daß man durch Variation von Brenndauer und Brenntemperatur alle dazwischenliegenden Aktivitätsstufen realisieren kann. Für die Grundlagenforschung wäre es nun verlockend, die Arbeit in dieser Richtung weiterzuführen und dadurch vielleicht wertvolle Zusammenhänge zwischen Brenndauer, Brenntemperatur und Dissoziationsgrad einerseits, und Aktivität andererseits aufzudecken. Es ist möglich, daß man auf diese Weise sogar quantitative Beziehungen zwischen diesen Größen ableiten könnte. Die Überlegungen, die zu dieser Vermutung führen, sollen am Ende dieses Aufsatzes aufgezeigt werden.

Für die chemisch-technologischen und chemisch-physikalischen Vorgänge bei der Erhärtung von Magnesia-Zementen aber scheint die Fortsetzung dieser Arbeit in einer anderen Richtung interessanter; über diese Versuche soll der folgende Abschnitt berichten.

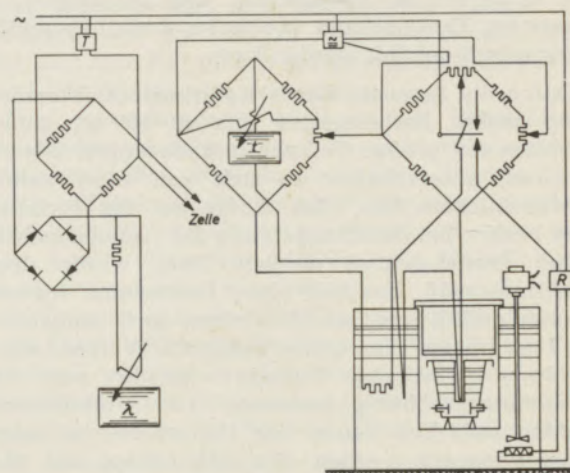
4. Die Hydratation kaustischer Magnesia im adiabatischen Langzeitkalorimeter; kinetische Betrachtungen

Für diese Untersuchungen wurde im hiesigen Laboratorium von F. Kahler ein Langzeitkalorimeter konstruiert, mit dessen Hilfe es möglich war, den Temperaturverlauf langsamer Reaktionen im Bereiche von 10 bis 70 Grad C unter adiabatischen Bedingungen während beliebig langer Zeit zu ver-

folgen. Die Aufschreibung der Temperaturänderung erfolgt vollautomatisch.

Veröffentlichungen über adiabatische Kalorimeter in der Literatur sind sehr spärlich: W. A. Roth berichtet in seinen „Fortschritten in der Kalorimetrie“ über erste Versuche Tetmayers (1883) und über die adiabatischen Messungen und Anordnungen von Kangro, Swietoslavski, Sturtevant, Hossbach, Davey, Keller, Lea, Kistiakowsky, Kubaschewsky, u. a.; wir bringen daher eine etwas ausführlichere Beschreibung des hier verwendeten Gerätes.

Die Figur 3 zeigt Anordnung und Schaltschema unseres Langzeitkalorimeters.



Figur 3

Die „Adiabasie“ wird hier so hergestellt, daß die „Umgebung“ des Reaktionsgefäßes (ein großer Wassermantel eines Höppler — Ulthermostaten) stets auf der gleichen Temperatur gehalten wird wie das Reaktionsgefäß. Zu diesem Zwecke ist als Geber eine Kombination von vier in Serie geschalteten Cu-Constantan-Thermoelementen vorgesehen, deren „heiße“ Lötstellen im Reaktionsgefäß, die „kalten“ im Außenmantel stecken. Durch diese Anordnung ist es überflüssig geworden, eigene thermokontante Stellen für die kalten Lötstellen zu schaffen. Bei Isothermie ist das System stromlos. — Eine der Cu-Leitungen ist an einem Kompensationsregler (Bauart Siemens-Halske) angeschlossen, so daß an seinen Klemmen keine zusätzlichen Thermokräfte auftreten können. Der Regler hat eine Ansprechempfindlichkeit von 0,03 mV, die Elementkombination lieferte 0,14 mV/Grad C, so daß der Regler bei einer Temperaturdifferenz von 0,21 Grad ansprach. — Um dem Reaktionsgefäß durch Ableitung so wenig Wärme als möglich zu entziehen, haben wir uns entschlossen, die Temperaturmessung nicht im Reaktionsgefäß, sondern im Außenbad vorzunehmen. Sie erfolgte mit einem 100-Ohm-Ni-Widerstandsthermometer, das an einem Brückenkreuzspulschreiber (Siemens-Halske) angeschlossen war. Die Brücke ist so ausgelegt, daß der Schreiber den Temperaturbereich zwischen 10 und 70 Grad umfaßte. Die Temperaturmessung und -registrierung erfolgte alle zwei Minuten.

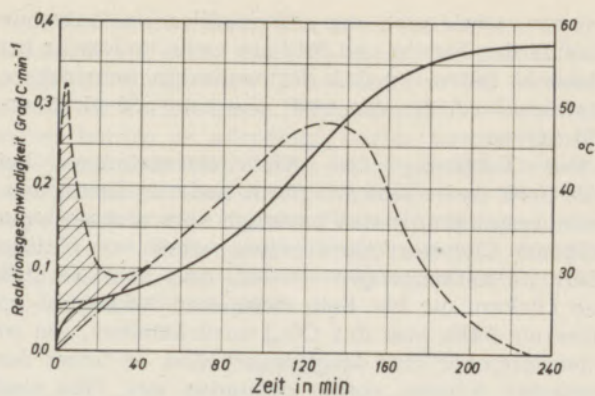
Die Arbeitsweise ist kurz folgende: Ist die Temperatur des Außenbades niedriger als die des Reaktionsgefäßes, so fließt im Thermokreis ein Strom. Beim nächsten Abgreifen, das alle 35 Sekunden erfolgt, betätigt der Zeiger des Reglers eine Quecksilberschaltung, die den Heizstromkreis (220 V, 1 kW) über ein Relais schließt: Das Außenbad wird aufgeheizt. Der Zeiger bleibt 15 Sekunden in Abgreifstellung; so lange bleibt auch der Heizstromkreis geschlossen. Die restlichen 20 Sekunden dienen im wesentlichen zum Temperatenausgleich durch Rührung. Heiz- und folgende Ausgleichperiode werden so lange wiederholt, bis Temperaturgleichheit durch Reglernullstellung angezeigt wird. Der Regler ist so eingerichtet, daß bei entgegengesetztem Thermostrom (Kälte im Reaktionsgefäß) automatisch gekühlt werden kann.

Durch die Eigenart dieses Kalorimeters: Verwendung großer Probemengen (bis zu 180 g), daher Arbeiten mit großen Temperaturänderungen (bis zu 55 Grad) unterscheidet es sich von allen bisher gebräuchlichen. Das alles mußte bei der Eichung oder besser, bei der Überprüfung der „adiabatischen Güte“ berücksichtigt werden. Dazu wurde dem Reaktionsgefäß, das mit einer bestimmten Menge Wasser gefüllt war, mit Hilfe eines darin eingebauten Heizdrahtes eine genau bekannte Wärmemenge in Form elektrischer Energie zugeführt und die Temperaturerhöhung gemessen. Die Verhältnisse mußten natürlich denen der Hauptversuche möglichst angepaßt werden. Die Wärmekapazität des adiabatischen Systems (cal/Grad) wurde berechnet („berechneter Wasserwert“) und mit der zugeführten Wärmemenge („gefundenen Wasserwert“ in cal/Grad) verglichen. Der Quotient der beiden Werte ergibt den „Gütefaktor“; im Mittel von drei Versuchen wurde er mit 0,96 bestimmt, d. h. die „Adiabasie“ der Anordnung ist zu etwa 96% erfüllt; der Rest geht als nicht erfaßbare Wärme verloren. Bei der quantitativen Auswertung der Versuche mußte dieser Umstand ebenso wie der Wärmeverlust durch verdampfendes Wasser berücksichtigt werden. Immerhin betrug die Genauigkeit der durchgeführten Messungen rund 2%.

In diesem Kalorimeter wurde nun das Verhalten von kaustisch gebrannter, verschieden stark aktiver Magnesia bei der Hydratation mit Wasser untersucht. Es war anzunehmen, daß der zeitliche Verlauf der Temperaturerhöhung eines Gemisches von hochaktiver Magnesia und Wasser unter adiabatischen Bedingungen Aufschlüsse geben würde über den Mechanismus und die Kinetik des Hydratations- und Abbindevorgangs. Siehe dazu die Arbeiten von V. Rodt (11), (12), und über die Erklärung des Erhärtungsvorgangs bei Vournacos (13).

An Hand eines Beispiels soll nun eine Deutung der Langzeit — Temperaturkurven versucht werden (Figur 4).

Der Versuch wurde mit einem sehr aktiven Präparat durchgeführt. Auf 40 g kaustische Magnesia wurden 100 g destilliertes Wasser zum Anmachen des Breies verwendet. Die voll ausgezogene Linie zeigt den Temperaturverlauf der adiabatisch er-



Figur 4

wärmten Probe; die Temperatur ist rechts in Grad C aufgetragen. Die strichlierte Kurve stellt die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit, ausgedrückt in Grad C/min mit der Zeit (Abszisse) dar.

Wir können den Hydratationsverlauf deutlich in vier Abschnitte zerlegen: Auffallend ist die hohe Reaktionsgeschwindigkeit in den ersten 10 bis 20 Minuten; sie erreicht in dieser ersten Periode ihre größten Werte. — Auf diesen ersten Teil folgt ein Abschnitt, in dem sich die Temperatur nur langsam ändert, die Geschwindigkeit erreicht hier ein Minimum. Je nach der Aktivität des Präparates und der Anfangstemperatur ist diese Periode verschieden lang. — Dann folgt eine allmähliche Beschleunigung des Vorganges. Die zeitliche Temperaturerhöhung erreicht vor Ablauf des zweiten Drittels der Gesamtreaktionszeit wieder ein Maximum und fällt in einem vierten Abschnitt je nach der Aktivität mehr oder weniger schnell zum Endpunkt der Reaktion ab.

Der Temperatur-, bzw. Geschwindigkeitsverlauf in der zweiten und dritten Teilstufe läßt sich ohne Schwierigkeiten deuten: Die Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur in diesem Abschnitt entspricht der Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur, wie sie etwa das Arrheniussche Gesetz beschreibt. F. Kahler hat auf einem ganz anderen Wege die völlige Gültigkeit dieses Gesetzes für die Hydratations- und Abbindevorgänge bewiesen (14).

Auch das Abklingen der Reaktion im letzten Teilabschnitt läßt sich leicht erklären: Das Abstoppen der Reaktion erfolgt durch das Reaktionsprodukt Magnesiumhydroxyd selbst, das wahrscheinlich in einer besonders fein verteilten, besonders voluminösen (vergrößerte Anlagerungsfähigkeit für Wasser!), also aktiven Form die kapillaren Zugänge zu noch nicht reagiertem Oxyd allmählich versperrt und verstopft. Bei sehr reaktionsfähigen Präparaten geht dieser Vorgang wesentlich schneller vor sich als bei weniger aktiven.

Nicht ohne weiteres verständlich erscheint vorerst der rasche Temperaturanstieg in der ersten Periode. Nun fällt aber beim Vergleich der Temperatur — Zeit — Kurven verschiedener Präparate auf, daß die Dauer und Größe dieser Temperatur-

erhöhung mit steigender Aktivität des Präparates zunimmt. Man geht wohl kaum fehl, wenn man annimmt, daß diese erste Erwärmungsperiode in einem Zusammenbruch der aktiven Oberfläche ihre Ursache hat. Denn: Kommt ein MgO-Kristall mit Wasser in Berührung, so wird zuerst die aktive Oberfläche, die naturgemäß mit den meisten und energiereichsten Störstellen behaftet ist, sehr rasch mit Wasser reagieren, wobei sich Hydroxyd bildet und beträchtliche Wärme abgegeben wird. Freilich darf man nun nicht „aktive Oberfläche“ gleichsetzen mit „Aktivität“ schlechthin, d. h. Wärmehalt des Präparates; die Größe der aktiven Oberfläche kann nicht durch Messung von Wärmetönungen bestimmt werden. Wir können aber ohne großen Fehler annehmen, daß beide Größen bei verschiedenen Präparaten im selben Verhältnis stehen, annähernd gleiche Teilchengröße vorausgesetzt. — Daß die Temperatursteigerung in der ersten Periode quantitativ mit der Aktivität des Präparates zusammenhängt, zeigt folgende kleine Rechnung (siehe dazu Figur 4): Eliminiert man nämlich diese erste Stufe, indem man sich die zweite Periode bis zur Zeit Null zurückverlängert denkt, so ist das Verhältnis: Hydratationswärme des betreffenden Präparates (in kcal/Mol MgO) durch Temperaturerhöhung in dieser ersten Stufe (in Grad C) bei allen Versuchen eine konstante Zahl, nämlich $H_w/t_1 \cong 3,0$.

Große Schwierigkeiten bereitete die quantitative Auswertung der Versuche in kalorimetrischer Hinsicht. Diese standen chronologisch am Beginn dieser Arbeit und es würde an dieser Stelle zu weit führen, auch auf vielleicht interessante Einzelheiten näher einzugehen. Es war beabsichtigt, die Hydratationswärmen der verschiedenen Präparate im Langzeitkalorimeter direkt zu bestimmen. Erst dann sollten die so gefundenen Werte mit den aus der Differenz der Lösungswärmen von Oxyd und Hydroxyd in Salzsäure berechneten Hydratationswärmen verglichen werden.

Bei der Berechnung der Hydratationswärmen aus der Temperaturerhöhung im Langzeitkalorimeter mußte wegen der großen Temperaturunterschiede von Anfangs- und Endtemperatur die Temperaturabhängigkeit der Wärmetönung berücksichtigt werden. — Zur Berechnung ein Gedankenexperiment: Die Reaktion laufe zuerst isotherm bei der Anfangstemperatur ab und die frei gewordene Wärme werde in einen großen Wärmespeicher überführt. In einem zweiten Schritt soll durch diese Wärmemenge das Reaktionsprodukt mit der Wärmekapazität C_E auf die gemessene Endtemperatur erwärmt werden. Es ist dann $C_E \cdot \Delta t$ die Wärmetönung bei der Anfangstemperatur.

Nach einem analogen Prozeß erhalten wir die Wärmetönung bei der Endtemperatur zu $C_A \cdot \Delta t$. Die Differenz ist $(C_A - C_E) \Delta t$. Addieren wir sie zu Q_A , so erhalten wir den Satz von Kirchhoff in einfacher Form $Q_E = Q_A + (C_A - C_E) \Delta t$.

Freilich stimmt diese Berechnung nicht exakt,

da die genaue Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme der Reaktionsteilnehmer nicht berücksichtigt wurde. Immerhin ergibt sich auf diese Weise ein experimentell bestimmter Temperaturkoeffizient der Wärmetönung $\Delta Q/\Delta t$ von $8,7 \text{ cal. Grad}^{-1}$, während er sich innerhalb desselben Temperaturintervalls von 20—50 Grad C nach Kirchhoff zu $8,9 \text{ cal. Grad}^{-1}$ berechnet.

Die Anfangswärmekapazität des adiabatischen Systems C_A läßt sich leicht berechnen. Zur Ermittlung von C_E ist aber die Kenntnis der gebildeten Menge Hydroxyd, also die Kenntnis des Reaktionsumfanges im Langzeitkalorimeter wichtig. Die Kenntnis dieser Größe ist auch nötig, um die gefundene Wärmetönung auf die reagierte Menge und weiterhin auf ein Mol zu beziehen. Dieser Wert war also zum Kernpunkt der gesamten Auswertung der Langzeitversuche geworden.

Eine rein chemische Methode zur Bestimmung von Hydroxyd neben Oxyd ist nicht bekannt. Die Ermittlung des Reaktionsumfanges konnte nur durch Glühverlustbestimmung durchgeführt werden. Der Glühverlust beinhaltet das Hydroxydwasser und etwa noch vorhandene MgCO_3 - und Kalk-Kohlensäure, deren Menge aber bekannt ist. Es mußte nun eine Trocknungsmethode gefunden werden, bei der 1. ein Fortschreiten der Reaktion unmöglich war, und bei der 2. während des Trocknungsvorganges weder Hydroxydwasser verloren ging, noch zu befürchten war, daß anderes als Hydroxydwasser zurückblieb.

Es soll gleich gesagt werden, daß nach den in der Literatur angegebenen und variierten Methoden bei allen Präparaten fast die gleichen Umsätze von 90 und mehr Prozent gefunden wurden. Auf Grund der so gefundenen Umsatzwerte konnte die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte berechnet werden. In diesen Reaktionsprodukten wurde die Lösungswärme des Hydroxyds in der oben schon beschriebenen Art in Salzsäure gemessen. Die Werte schlossen sich durchaus den von Fricke, Roth, u. a. gefundenen an. Die Auswertung der Langzeitkalorimeterversuche mit denselben Umsätzen ergab dagegen Hydratationswärmen, die um wenig bis um ein beträchtliches (5—6 kcal/Mol) geringer waren als die aus der Differenz der Lösungswärmen berechneten.

Die Ursache dieser Diskrepanz konnte nur darin liegen, daß die Hydratation während des Trocknungsvorganges im lehmartigen und sehr nassen Reaktionsprodukt weiter ging, als sie im Langzeitkalorimeter wärmemäßig erfaßt wurde (während der adiabatischen Erwärmung unterblieb jede mechanische Bewegung der reagierenden Masse). Die Bestimmung der Lösungswärmen des Reaktionsproduktes in HCl erfolgte aber erst nach dem Trocknungsvorgang, also nach (fast) vollständiger Hydratation und brachte demnach richtige Werte.

Es war aber nun umgekehrt möglich, aus dieser „totalen Hydratationswärme“ den Umsatz im Langzeitkalorimeter annähernd zu berechnen. Diese Ergebnisse zeigen folgende Tatsache auf, die vorerst einigermaßen überraschend wirkt: Die aktivsten Präparate haben im Langzeitkalorimeter einen geringeren Umsatz als die weniger aktiven; parallel

damit geht die Reaktionsdauer. Wie groß die Unterschiede sind, zeigt folgende Tabelle mit Mittelwerten aus mindestens je acht Versuchen.

Tabelle 3

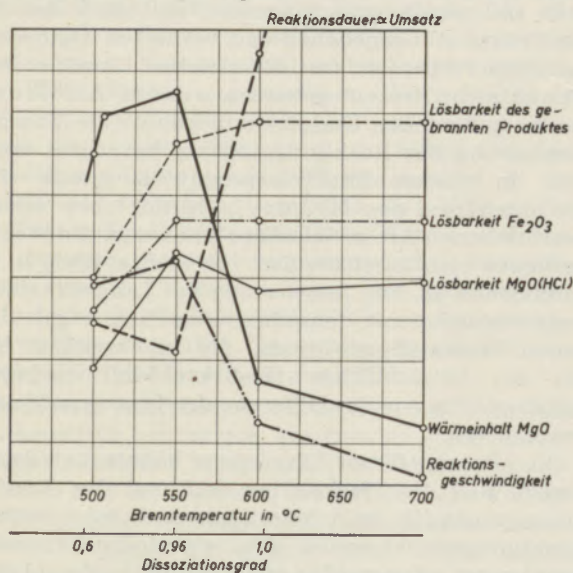
Brenntemperatur in Grad C	Brenndauer in Stunden	Umsatz in %	Reaktionsdauer in Minuten	Reaktionsgeschwindigkeit in cal.g ⁻¹ .min ⁻¹
500	14	58,7	230	0,95
550	14	55,1	220	1,10
600	14	70,2	450	0,36
700	3	64,1	420	0,50

Wie aus der Tabelle zu ersehen ist, reagieren aktive Präparate auch schneller als weniger aktive; deshalb wird bei jenen auch das Abklingen der Reaktion durch Verstopfung früher eintreten als bei diesen, was schon oben in einem etwas anderen Zusammenhang aufgezeigt wurde.

Es kann zusammenfassend gesagt werden, daß Aktivität und Reaktionsgeschwindigkeit einander proportional sind. Je größer aber die Aktivität, desto geringer sind Reaktionsdauer und Umsatz.

Die Figur 5 zeigt eine anschauliche graphische Darstellung verschiedener experimentell bestimmter Eigenschaftswerte in Abhängigkeit von der Brenntemperatur.

Abhängigkeit einiger Eigenschaften von der Brenn-Temp.



Figur 5

In der Figur tritt besonders deutlich die Proportionalität von Aktivität und Reaktionsgeschwindigkeit und die Reziprozität des Wärmehalts mit der Reaktionsdauer und dem Umsatz hervor. Interessante Hinweise auf die steigende physikalische Einheitlichkeit der Präparate*) mit steigender Brenntemperatur geben die Löslichkeitsangaben, wie sie in einigen Fällen zum Zwecke der HCl-Kalorimetrierung bestimmt werden mußten; die Löslichkeitsmaxima von Fe_2O_3 und MgO im Bereich von 500 bis 550 Grad, also bei beginnender (aktivieren-

der) Magnesiaferritbildung sind besonders auffallend.

Aus der Bestimmung der Lösungswärme frischer Reaktionsprodukte ging hervor, daß das Hydroxyd in einer wenigstens zunächst noch labilen, energiereichen Form im Sinne Gjaldbaeks (15) und Hüttig-Frickes (16) vorliegt, die mit der Zeit in eine stabile Form übergeht. Es wurden Energieunterschiede bis zu 590 cal/Mol gegenüber inaktivem Hydroxyd gemessen; Gjaldbaek fand 2000, Fricke bis zu 850 cal/Mol Mehrgehalt an Energie. Der Übergang in die stabile Form wird besonders leicht bei den langsam reagierenden, wenig aktiven Präparaten vor sich gehen können; in Folge der geringen Reaktionsgeschwindigkeit hat es dort Zeit genug, in eine stabile, energiearme Form, Stellung und Verteilung überzugehen.

Es ist daher auch wahrscheinlich, daß sich weniger aktive Präparate besser für die Zementherstellung eignen und im Verlauf der Erhärtung die besseren mechanischen Eigenschaften zeigen. Da auch Alterungserscheinungen bei den hochaktiven Präparaten, die außerdem noch zum Teil verdünntes Karbonat enthalten, viel stärker in Erscheinung treten als bei Präparaten geringerer Aktivität, sind diese auch in industriell-wirtschaftlicher Hinsicht jenen vorzuziehen.

5. Ausblick

Offenbar entstehen also bei der Dissoziation von MgCO_3 ebenso wie bei der Zersetzung von Mg(OH)_2 (3) energiereiche, instabile Formen von MgO , die (bei gewöhnlicher Temperatur) eine verhältnismäßig lange „Lebensdauer“ haben, und deren Aktivität man verhältnismäßig leicht durch Kalorimetrierung (Lösungswärme in Salzsäure) feststellen kann, da sie beträchtliche Werte annimmt. E. Rosenkranz stellt in seiner eingangs erwähnten Arbeit (1) fest, daß wir es bei einem Dissoziationsvorgang nie mit einer einzigen Reaktion zu tun haben, sondern bestenfalls mit einer Kombination von zwei Vorgängen, deren Überlagerung je nach der Art der Zersetzung energetisch verschiedene Endprodukte liefert.

Durch die Bestimmung der Aktivität unvollständig abgebauter Präparate hat man es also in der Hand, die Abhängigkeit der Aktivität von der Brenndauer in „resultierenden“ Kurven festzustellen. Für jede Kurve (Isotherme) gibt es eine Zeit τ^* , bei der die Differenz aus der entstehenden und verschwindenden aktiven Phase ein Maximum erreicht. Dieses Maximum liegt am Ende der Zersetzung, wenn die Geschwindigkeitskonstante des Zerfalls größer ist als die der Alterung; im anderen Falle wird dieses Maximum bei einem nicht vollständig abgebauten Präparat zu suchen sein.

Die mathematische Behandlung der Abhängigkeit der Aktivität von der Zeit, bzw. der fortschreitenden Zersetzung, gestaltet sich aber insofern kompliziert, als die Alterung über eine ganze Reihe

*) Eine Arbeit über physikalische Einheitlichkeit dieser Präparate erscheint demnächst in dieser Zeitschrift.

von Zwischenstufen verläuft, von denen jede eine spezielle Geschwindigkeitskonstante besitzt.

Über Ergebnisse einer solchen vorerst rein mathematischen Behandlung dieses Problems wird in Kürze an gleicher Stelle berichtet werden. Mit Hilfe dieser mathematischen Grundlage und mit Hilfe weiterer umfassender experimenteller Daten kann man erwarten, interessante und vor allem quantitative Zusammenhänge zwischen allen in Frage kommenden Größen zu erhalten; Zusammenhänge, die über den Rahmen des Themas „Magnesitzerersetzung“ hinaus Gültigkeit erlangen können.

Zusammenfassung

Aus einem Rohmagnesit bestimmter Zusammensetzung werden durch Brennen bei niedrigen Temperaturen aktive MgO-Präparate hergestellt. Aus anderen Arbeiten ist bekanntgeworden, daß die Ursache der Aktivität dieser Präparate neben Unterschieden in der Teilchengröße hauptsächlich in der Erhöhung des Energieinhaltes liegt, die infolge Gitterstörung eintritt.

Auf kalorimetrischem Wege wird bei den aktivsten Präparaten ein Mehrgehalt an Gesamtenergie von rund 4,1 kcal/Mol festgestellt. Aktivste Präparate werden beim Brennen in mittleren Temperaturbereichen erhalten. Auch das Hydroxyd in den Hydratationsprodukten hat eine um maximal 590 cal/Mol höhere Lösungswärme als einem stabilen Hydroxyd zukommt.

Es wird ein adiabatisches Langzeitkalorimeter beschrieben, mit dem Wärmemengen gemessen werden können, die im Verlauf beliebig langer Zeit durch chemische Reaktion frei werden, wobei sich die reagierende Masse selbst von der Anfangstemperatur (mindestens 10 Grad C) bis auf maximal 70 Grad C erwärmen kann.

Die Temperatursteigerung beim Zusammenbringen von aktivem MgO und Wasser wird graphisch und rechnerisch ausgewertet und dabei festgestellt, daß Aktivität und Reaktionsgeschwindigkeit einander proportional, Aktivität und Reaktionsdauer, bzw. Umsatz einander aber verkehrt proportional sind.

Summary

Active MgO products are prepared from natural magnesite of a certain composition by means of burning at low temperatures. Works by other authors have shown that this activeness is due, apart from differences in the size of the particles, mainly to an increase in the energy content, which results from lattice disorders.

An increased energy content of about 4,1 Kcal/Mol is observed in the most active products by calorimetric means. The most active products are obtained by burning at medium temperatures. The heat of solution of the hydroxydes resulting from the hydration of these products is by 590 Kcal/Mol (maximum) higher than that of the stable hydroxide.

A description is given of a long-time integrating calorimeter for measuring the quantities of heat freed during any desired length of time by a chemical reaction which may increase the initial temperature (10° C) of the reacting mass to a maximum of 70° C.

The increase of temperature resulting from the mixing of active MgO and water is evaluated graphically and mathematically and it is found that activeness and speed of reaction are directly proportional, while activeness and duration of reaction are inversely proportional.

Résumé

Par une calcination à différentes températures modérées de magnésite d'une composition déterminée, on prépare des composés actifs de MgO. Il ressort d'autres travaux que l'origine de l'activité de ces composés est due aux différences entre les dimensions des particules et surtout à un accroissement du potentiel énergétique provoqué par une altération de la structure cristalline.

Par des mesures calorimétriques, on détermine pour les composés les plus actifs un excès d'énergie totale d'environ 4,1 Cal/mol. L'activité est maximale pour les composés obtenus par une calcination effectuée à des températures moyennes. Parmi les produits d'hydratation, la chaleur de dissolution de l'hydroxyde est supérieure de 590 Cal/mol. (valeur maximale) à celle d'un hydroxyde stable.

On donne ensuite la description d'un calorimètre adiabatique permettant de mesurer les quantités de chaleur dégagées par une réaction chimique pendant un temps plus ou moins long, la masse des corps en réaction pouvant elle-même passer de la température initiale (10° C au minimum) à 70° C au maximum.

L'analyse graphique et le calcul des mesures de l'élévation de température dans le cas de la réaction entre le MgO actif et l'eau ont permis de constater que l'activité est directement proportionnelle à la vitesse de réaction et inversement proportionnelle à la durée de la réaction, c'est-à-dire à la quantité d'hydrate produit.

Literaturnachweis

- (1) Rosenkranz, Z. phys. Chem. (B), **14** (1931), 407.
- (2) Kahler, Radex-Rundschau 1947, 50.
- (3) Fricke-Lüke, Z. Elektrochem. **41** (1935), 174.
- (4) Tabellen von Landolt-Börnstein.
- (5) Roth, Z. Elektrochem. **34** (1928), 185.
- (6) Schwiete-Prauschka, Zement **24** (1935), 539.
- (7) Giauque-Archibald, J. Am. Chem. Soc. **59** (1937), 563.
- (8) Taylor-Wells, C. 1939/I, 1735.
- (9) Hüttig-Görk, Z. anorg. allg. Chem. **231** (1937), 249.
- (10) Hüttig, Z. anorg. allg. Chem. **217** (1934), 22.
- (11) Rodt, Tonindustrie **62** (1938), 1017.
63 (1939), 915.
- (12) Rodt, Tonindustrie **65** (1941), 61.
Zement **31** (1942), 17.
- (13) Vournacos, Z. angew. Chem. **53** (1940), 136.
- (14) Kahler, Radex-Rundschau (1948), 102.
- (15) Gjaldbaek, Z. anorg. allg. Chem. **114** (1925), 145, 269.
- (16) Hüttig-Fricke, Oxyde und Oxyhydrate 1937, 25.

(Eingelangt am 14. November 1949)