

## Beziehungen zwischen Teilchengröße und Energieinhalt von Magnesiumoxyd\*)

Von B. Weissenbach, Wien

*(Es wird an Hand der modernen Auffassung über den Molekülbau der Energieinhalt von Periklaskristallen sehr kleiner Dimension berechnet und das Ergebnis mit kalorimetrischen, röntgen- und elektronenmikroskopischen Experimenten verglichen.)*

*(In accordance with the modern conception of molecular structure the energy content of very small periclase crystals is computed and the result compared with calorimetric, electronmicroscopic and X ray research work.)*

*(La capacité d'énergie de très petits cristaux de periclase est calculée à l'aide de la conception moderne de la structure moléculaire et le résultat en est comparé avec les expériences calorimétriques et des recherches aux rayons X électro-microscopiques.)*

Magnesiumoxyd wird in großtechnischem Maßstab durch thermische Zersetzung seines in Gesteinsform natürlich vorkommenden Karbonates gewonnen. Je nach der beabsichtigten späteren Verwendung wird dabei entweder so verfahren, daß die angewandten Brenntemperaturen weit über dem Zersetzungspunkt (1) der Mutterverbindung liegen und eine weitgehende Rekristallisation eintritt oder man bleibt möglichst in der Nähe dieser Zersetzungstemperatur. In letzterem Falle erhält man ein Produkt, das in der Technologie den Namen „kaustisch gebrannter Magnesit“ führt und das sich gegenüber dem hoch erhitzten „sintergebrannten Magnesit“ durch eine begreiflicher Weise weit höhere Reaktionsbereitschaft auszeichnet.

Letztere Eigenschaft ist aber nicht allein durch die weit größere Oberfläche dieses Produktes bedingt, sondern es konnte z. B. von Treffner (2) gezeigt werden, daß es sich um einen typisch „aktiven“ Körper im Sinne der Definitionen Hüttigs (3) handelt, dessen Energieinhalt je nach Darstellungsbedingungen bis zu 4,1 kcal/Mol höher sein kann als der des nicht aktiven „normalen“ Magnesiumoxydes. Die Frage, ob hier vielleicht eine zweite (energiereichere) Modifikation des MgO vorliege, wurde von Kahler (4) mit negativem Ergebnis beantwortet, der entsprechende Präparate sowohl röntgen- als auch elektronenoptisch untersuchte. Dabei ergab sich, daß aus dem Magnesiumkarbonat röntgenoptisch zwar unmittelbar MgO im Periklasgitter entsteht, bei tiefen Darstellungstemperaturen jedoch die Rekristallisation nicht so weit fortschreitet, daß sie auch zu Periklaskristallen im elektronenmikroskopischen Maßstab führt, so daß echte Pseudomorphosen entstehen. Dadurch war eine wenigstens größenordnungsmäßige Begrenzung der Kristallgröße der Periklasmosaikblöcke möglich.

In diesem Zusammenhang war von Interesse, ob sich die oben nur streifend erwähnten Eigenschaften allein durch die abnorm kleine Teilchengröße

der Präparate erklären lassen oder ob Zusatzannahmen gemacht werden müssen.

Die Kräfte, die das Periklasgitter zusammenhalten, sind vorwiegend elektrostatische Kräfte zwischen den Ionen. Sie nehmen mit dem Quadrat der Entfernung ab, sind also verhältnismäßig weitreichend. Ihnen entgegen wirken abstoßende Kräfte, die mit abnehmendem Abstand sehr rasch ansteigen. Wegen ihrer geringen Reichweite liefern sie zur Gitterenergie den kleineren Beitrag. Unter Gitterenergie ist jene Arbeit zu verstehen, die notwendig ist, um die einzelnen Bausteine, im vorliegenden Fall Ionen, voneinander zu trennen, also den Stoff zu ionisieren. Sie ist gegenüber der Oberflächenenergie negativ, das heißt, der Energieinhalt des Stoffes ist um so größer, je kleiner seine Gitterenergie ist. Der weitaus größte Teil (bei MgO über 80%) rührt von den elektrostatischen Kräften her, eben infolge ihrer großen Reichweite. Bei der Zerkleinerung eines Kristalls müssen die zwischen den Teilchen wirkenden Kräfte überwunden werden. Der Energieinhalt eines Mols kristallinen Pulvers ist daher verschieden, je nachdem das Pulver aus größeren oder kleineren Kristalliten besteht. Der Unterschied im Energieinhalt, der zwischen einer feinpulvrigen Substanz und derselben Substanz im grobkristallinen Zustand (streng genommen als unendlich-ausgedehnter Idealkristall) besteht, wird im allgemeinen Oberflächenenergie genannt. Der Ausdruck ist nicht immer ganz zutreffend, da es sich keineswegs um Oberflächen im üblichen Sinn handeln muß.

Beschränkt man sich auf Kristalle vom Steinsalztyp, so kann der elektrostatische Anteil der Gitterenergie geschrieben werden:

$$E_{\text{el. st.}} = \frac{z^2 \cdot e^2 \cdot N}{a_0} \cdot \alpha \text{ erg/Mol} \quad [1]$$

dabei bedeuten

$a_0$  = halbe Gitterkonstante in cm,

$e$  = elektrische Ladung des Elementarquantums ( $4,803 \cdot 10^{-10}$  el. st. Einh.),

$z$  = Wertigkeit,

$\alpha$  = eine Konstante, die Form und Größe der Teilchen berücksichtigt.

$N$  = Loschmidtsche Zahl ( $6,02 \cdot 10^{23}$ ).

\*) Vorliegende Arbeit wurde im Forschungslaboratorium der Österreichisch-Amerikanischen Magnesit Aktiengesellschaft, Radenthein, durchgeführt.

Für die abstoßenden Kräfte genügt hier ein Potenzansatz von der Form

$$E_a = \beta \cdot r^{-\lambda} \quad [2]$$

da sie nur einen geringen Beitrag zur Gitterenergie liefern. Die Konstante  $\beta$  berücksichtigt wiederum Form und Größe der Teilchen. Der Abstoßungs-exponent  $\lambda$  liegt der Größenordnung nach um 6. Der Fall  $\lambda = \infty$  entspräche der Auffassung der Ionen als starre Kugeln. Das gesamte Potential eines idealen Gitters beträgt

$$W = - \frac{e^2 \cdot z^2 \cdot \alpha}{r} + \frac{\beta}{r^\lambda} \quad [3]$$

Im Gleichgewichtszustand müssen die Kräfte sich aufheben, wodurch  $\beta$  berechnet werden kann. Es gilt

$$\left( \frac{\partial W}{\partial r} \right)_{r=a_0} = 0 \quad [4]$$

daraus folgt die Gitterenergie zu

$$E = - \frac{z^2 \cdot e^2}{a_0} \cdot N \cdot \alpha \left( 1 - \frac{1}{\lambda} \right) \quad [5]$$

Die Konstante  $\alpha$  beträgt für ein unendlich ausgedehntes ideales Gitter vom Steinsalztyp 1.7476... (Madelung'sche Zahl). Sie ist hier in etwas erweiterem Sinn als Strukturkonstante aufgefaßt.

Eine allgemeine Berechnung der Oberflächenenergie ist schwer durchführbar, da sie bei den einzelnen Flächenarten verschieden und nicht unabhängig von der Teilchengröße ist. M. Born (5) gibt einige Werte der spezifischen Oberflächenenergie der 100-Fläche am Steinsalzgitter an. Sie beträgt für MgO 1459 erg/cm<sup>2</sup> und ist unter der Voraussetzung abgeleitet, daß die 100-Flächen an einem unendlich ausgedehnten idealen Gitter liegen. Die Oberflächenenergie ist bei MgO besonders groß, wie nachstehende Vergleichswerte\*) zeigen.

	E	a <sub>0</sub>	σ <sub>0</sub> (100)
MgO	940	2.102	1459
CaO	830	2.401	979
SrO	790	2.573	795
CdO	915	2.35	1044
MnO	920	2.215	1247

E = Gitterenergie in kcal/Mol  
 a<sub>0</sub> = halbe Gitterkonstante  
 σ<sub>0</sub> (100) = spezifische Oberflächenenergie in erg/cm<sup>2</sup>

Die Ursache für den hohen Wert bei MgO liegt außer in der Zweiwertigkeit in der kleinen Gitterkonstanten.

Nimmt man an, daß ein MgO-Pulver aus lauter gleich großen, würfelförmigen Teilchen besteht, deren Begrenzung 100-Flächen bilden, so ist die Oberflächenenergie

$$\Delta E_0 = \frac{12 N}{n^3} (n-1)^2 \cdot a_0^2 \cdot 1459 \text{ erg/Mol} \quad [6]$$

Δ E<sub>0</sub> = Oberflächenenergie,

n = Anzahl der Atome in einer Kante,

N = Loschmidt'sche Zahl,

a<sub>0</sub> = Halbe Gitterkonstante.

\*) Aus M. Born, Atomtheorie d. festen Zustandes.

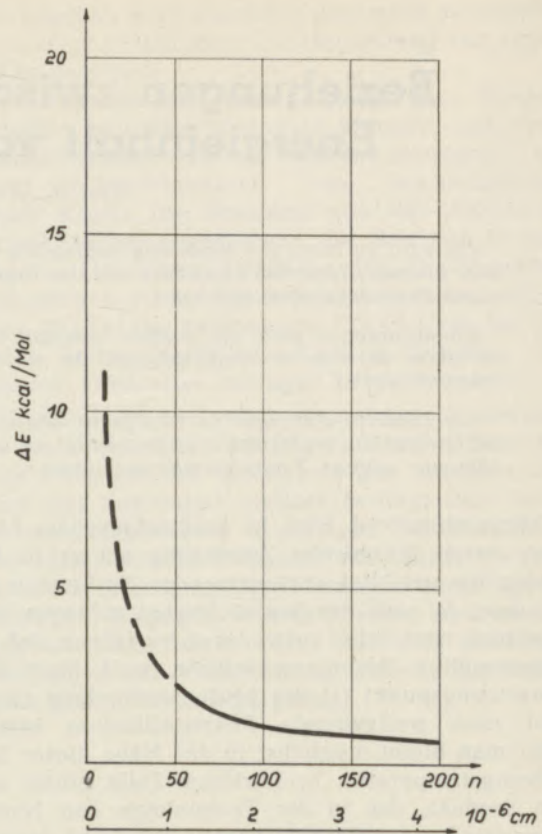


Abb. 1

Abb. 1 (./.) zeigt die Abhängigkeit der Oberflächenenergie von der Teilchengröße nach Formel [6]. Nun bedeutet eine Teilchengröße von  $n < 50$  eine Extrapolation der Formel [6] in ein Gebiet, für das sie nicht mehr gelten muß. Mit kleiner werdendem  $n$  muß sich die lockere Bindung der Atome an den Kanten und Ecken des Würfels irgendwie bemerkbar machen. Zu einer Abschätzung der in diesem Gebiet auftretenden Abweichungen von der Formel [6] gelangt man durch folgende Überlegung:

Für sehr kleine, hypothetische Teilchen läßt sich der Faktor  $\alpha$  in Gleichung [5] durch direkte Summation der elektrostatischen Potentiale berechnen. Für einen endlichen, würfelförmigen Idealkristall, in dessen Kante  $n$  Atome liegen, erhält man die Formel

$$\alpha(n) = \frac{1}{n^3} \left\{ 8 \sum_{\lambda=1}^{n-1} \sum_{\mu=1}^{n-1} \sum_{\nu=1}^{n-1} (n-\lambda)(n-\mu)(n-\nu) f_{\lambda\mu\nu} + 12 \sum_{\lambda=1}^{n-1} \sum_{\mu=1}^{n-1} n(n-\lambda)(n-\mu) f_{\lambda\mu 0} + 6 \sum_{\lambda=1}^{n-1} n^2(n-\lambda) f_{\lambda 0 0} \right\} f_{\lambda\mu\nu} = \frac{(-1)^{\lambda+\mu+\nu}}{\sqrt{\lambda^2+\mu^2+\nu^2}} \quad [7]$$

auf deren Ableitung hier verzichtet wird.\*) Rech-

\*) Die Ableitung erfolgt durch Bildung des Potentials eines Ions bezüglich aller anderen Ionen und Summation dieser Potentiale. Die dabei auftretenden sechsfachen Summen lassen sich in dreifache Summen umwandeln.

net man einige Werte von  $\alpha$  für niederes  $n$  aus und berücksichtigt, daß  $\alpha(n)$  mit steigendem  $n$  gegen den Grenzwert 1.7476... streben muß, der ja dem unendlich-ausgedehnten Idealkristall entspricht, so kann man durch Interpolation versuchen, die Gitterenergie in eine Potenzreihe nach  $\frac{1}{n}$  zu entwickeln. Der Koeffizient von  $\frac{1}{n}$  muß dann einen Ausdruck für die Oberflächenenergie geben. Die Übereinstimmung der beiden auf verschiedenem Wege gewonnenen Werte für die Oberflächenenergie kann als Maß für die Anwendbarkeit des Verfahrens gelten.

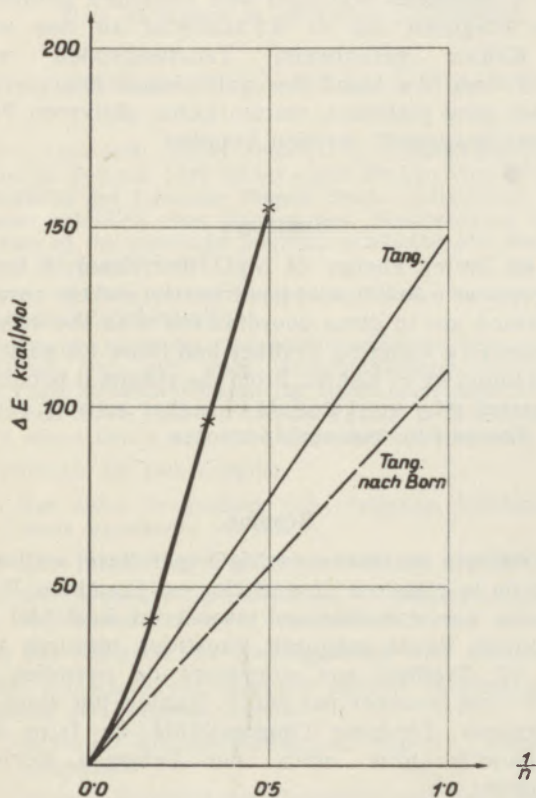


Abb. 2

In Abb. 2 (./.) sind Werte auf Grund von  $\alpha(n)$  nach Gleichung [7] aufgetragen. Als Abszisse ist  $\frac{1}{n}$  genommen, um den Grenzwert für  $n \rightarrow \infty$ , die Madelungsche Zahl, berücksichtigen zu können. Auf der Ordinate ist die zugehörige Gitterenergie/Mol aufgetragen, abzüglich der Gitterenergie für den unendlich ausgedehnten Idealkristall (940 kcal/Mol), mit positivem Vorzeichen versehen. Die Neigung der Tangente im Nullpunkt ist dann ein Maß für die Oberflächenenergie. Für die Oberflächenenergie gilt nämlich

$$\Delta E_0 = 12 N \cdot \tau_{0(100)} \cdot a_0^2 \cdot \frac{1}{n} \text{ erg/Mol} \quad [8]$$

Nach der Interpolationskurve erhält man für  $\Delta E_0$  den Wert

$$\Delta E_0 = 148 \frac{1}{n} \text{ kcal/Mol} \quad [9]$$

während nach Born der Wert  $111 \cdot \frac{1}{n}$  kcal/Mol beitragen müßte.

Der Bornsche Wert ist in Abb. 2 gestrichelt eingetragen. Der auf Grund der Interpolation errechnete Wert weicht vom Bornschen Wert ungefähr um  $\frac{1}{3}$  ab und ist wie nach dem Verfahren zu erwarten, zu groß. Das Näherungsverfahren wird weiter verbessert, wenn man außer den nach Gleichung [7] errechneten Werten von  $\alpha(n)$  als Zusatzbedingung eine Tangente im Nullpunkt auf Grund des Bornschen Wertes fordert.

Die Rechnung ergibt die Näherungsformel:

$$\Delta E = 111 \cdot \frac{1}{n} + 1035 \frac{1}{n^2} - 1944 \frac{1}{n^3} + 1350 \frac{1}{n^4} \text{ kcal/Mol } [10]$$

Das erste Glied ist die der 100-Fläche entsprechende Oberflächenenergie ( $\Delta E_0$ ), während das zweite Glied auf Grund des Faktors  $\frac{1}{n^2}$  als Kantenenergie anzusprechen wäre. Die Kantenenergie spielt aber keine solche Rolle wie die Oberflächenenergie, da sie erst unter  $n = 40$  merkbar wird und bei  $n < 20$  schon eine Auflockerung des Gitters eintritt, die sich nicht mehr durch Kantenenergie und Oberflächenenergie allein wiedergeben läßt. Eine Teilchengröße von  $n = 50$  (rd.  $1 \cdot 10^{-6}$  cm) würde eine innere Energie von rd. 2,6 kcal/Mol ergeben. Abb. 3 zeigt das Ergebnis.

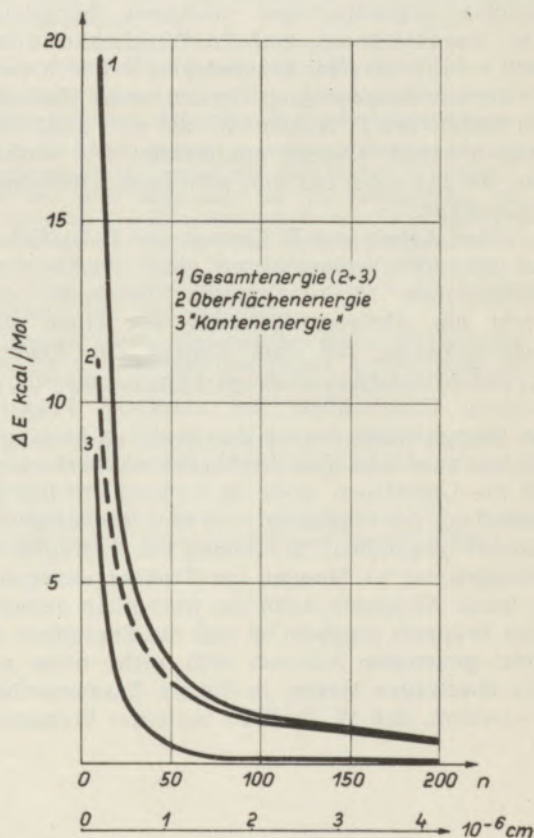


Abb. 3

Einer inneren Energie von 4.1 kcal/Mol wäre z. B. eine Teilchengröße von  $n = 34$  beziehungsweise  $0,7 \cdot 10^{-6}$  cm zuzuordnen. Als untere Grenze des Gültigkeitsbereiches der Formel [6] könnte man  $n = 50$  ansehen. Von diesen Bereichen ab beginnt

die Auflockerung des Gitters merkbar zu werden. Möglicherweise verhindert gerade diese Auflockerung die Bildung noch kleinerer Teilchen, da sich diese Auflockerung auch über die inneren Bereiche des Kristalls erstreckt.

Im großen und ganzen lassen sich die von F. Kahler gefundenen Teilchengrößen von 1 bis  $7 \cdot 10^{-6}$  cm den von W. Treffner gemessenen erhöhten Lösungswärmen zuordnen. Für genauere Aussagen ist das verwendete Material jedoch zu stark verunreinigt. Fast alle der anfangs erwähnten Ergebnisse sind an natürlichem Magnesit gewonnen, der Verunreinigungen in der Größenordnung von 1% und darüber aufwies. Auch Form- und Größenmessung der Teilchen müßten genauer bekannt sein. Zum Beispiel kann ein Würfel unter einem anderen Winkel gesehen größer erscheinen. Auch Abweichungen von der angenommenen Gestalt können den Energieinhalt verändern. Nimmt man nach F. Kahler einen Aufbau aus Teilchen der Größenordnung  $1 \cdot 10^{-6}$  cm an, wobei diese Teilchen nur locker zusammenhängen, so gelangt man zu den von W. Treffner angegebenen Werten. Vor weiteren Schlußfolgerungen wären aber die Versuche zuerst an chemisch reinen Präparaten zu wiederholen.

Gleichungen [7], [8] und [10] wurden unter der Annahme würfelförmiger Teilchen hergeleitet. Diese Voraussetzung muß in Wirklichkeit nicht erfüllt sein. Es ist aber anzunehmen, daß sich durch die Temperaturbewegung irgend eine Teilchenform bildet [vgl. F. Kahler (4)], die sich durch eine minimale innere Energie auszeichnet. Die Verhältnisse werden dann mit den getroffenen Annahmen vergleichbar.

In einer Arbeit von E. Cremer und E. Kullich (6) wird die Aktivierungswärme einer Reaktion mit verschiedenen MgO-Präparaten bestimmt. Entspricht die Aktivierungswärme der Höhe einer Energieschwelle, die zum Eintritt der Reaktion überwunden werden muß, so könnte man die gefundenen Unterschiede der einzelnen Präparate dem Energieinhalt der an der Reaktion beteiligten Teilchen zuordnen. Für diesbezügliche Rechnungen sind die Unterlagen aber zu lückenhaft. Bei der Herstellung der Präparate wird eine Abbauphase von 1 Stunde gegenüber 12 Stunden bei F. Kahler beziehungsweise 14 Stunden bei Treffner angegeben. Die kurze Abbauphase kann ein wesentlich verschiedenes Präparat ergeben, so daß die Ergebnisse der zuletzt genannten Autoren sich nicht ohne weiteres übertragen lassen. In diesem Zusammenhang sei erwähnt, daß W. Treffner bei einer Brenndauer

von 3 Stunden noch bei  $700^{\circ}$  C aktive Formen herstellen konnte, während bei 14stündiger Brennzeit und derselben Temperatur die Aktivität nur mehr geringfügig war. Versuche nach der o. a. Art könnten aber ein Weg sein, um weitere Aussagen über die Feinstruktur des kaustisch gebrannten Magnesits zu gewinnen.

### Zusammenfassung

Es wird die Gitterenergie von MgO (Periklas) in Abhängigkeit von der Teilchengröße untersucht. Dabei ergibt sich eine Zuordnung der von W. Treffner gemessenen Aktivität von kaustisch gebranntem Magnesit bis zu 4,1 kcal/Mol zu den von F. Kahler gefundenen Teilchengrößen von  $1 \cdot 10^{-6}$  cm. An Hand des gefundenen Energieverlaufes wird plausibel, warum keine aktiveren Präparate dargestellt werden konnten.

### Summary

The lattice energy of MgO (Periclase) is investigated as a function of particle size, and the results obtained are in close coordination with the values for activity found by Treffner and those for particle size found by F. Kahler. From the results it becomes apparent why no materials of higher activity could be obtained for research purposes.

### Résumé

L'énergie du réseau de MgO (périclase) en fonction de la grandeur de particules est examinée. Il en résulte une coordination jusqu'à 4,1 kcal/Mol de l'activité de la magnesite caustique mesurée par M. W. Treffner aux grandeurs de particules de  $1 \cdot 10^{-6}$  cm trouvées par Mr. F. Kahler. Par suite du processus d'énergie l'impossibilité de faire des préparatifs plus actifs pour l'examen devient apparent.

### Literaturverzeichnis

- (1) E. Cremer-F. Gatt: Radex Rundschau 1949, 144 dort weitere Literatur.
- (2) W. Treffner, Radex Rundschau 1950, 125.
- (3) G. F. Hüttig und Schwab, Handbuch der Katalyse VI, 355 ff.
- (4) F. Kahler, Radex Rundschau 1947, 50.
- (5) M. Born, Atomtheorie des festen Zustandes.
- (6) E. Cremer-E. Kullich, Radex Rundschau 1950, 176.