

Die Bestimmung von reaktionsfähigem Magnesiumoxyd in kaustisch gebranntem Magnesit

Von H. Haas, F. Kahler und K. Reischl, Radenthein

(Definition der Begriffe „aktives“ und „reaktionsfähiges“ MgO; Ursachen der Entstehung; Beschreibung des Grundgedankes und der notwendigen Einrichtung; Verhalten der verunreinigenden Begleitstoffe; Deutung der erhaltenen Ergebnisse an Hand von Beispielen.)

(Definition of 'active' and 'reactive' MgO; causes of origin; description of the basic idea of a quantitative determination and of the necessary apparatus; reactions of accompanying substances; interpretation of the results obtained by means of examples.)

(Définition du „MgO actif“ et du MgO „avec pouvoir de réaction“ causes de l'origine; comportement des substances secondaires contaminantes; interprétation des résultats obtenus à l'aide des exemples.)

Unter der Bezeichnung „kaustisch gebrannter Magnesit“ (KM) wird in der Technologie ein im wesentlichen aus Magnesiumoxyd bestehendes Produkt verstanden, welches nach Anteigung mit Magnesiumchlorid oder -Sulfatlösungen zementartig erhärtet. Diese Magnesiamente (Sorelzemente) zeichnen sich durch ein großes Bindevermögen für organische Substanzen (Holz, Kork, Leder und andere mehr) aus und konservieren diese ausgezeichnet, so daß sie sich einen festen Platz in der großen Reihe der verschiedenartigsten Zemente gesichert haben.

Als Rohstoff zur Gewinnung von KM dient entweder der natürliche Magnesit $MgCO_3$, das Magnesiumsulfat oder das aus dem Meerwasser gefällte Hydroxyd. Es darf als selbstverständlich betrachtet werden, daß der KM ebenso wie jeder andere Zement, stets nur in feinstgemahlenem Zustand verwendet wird, da er ja bei der Erhärtung chemische Reaktionen einleitet und mitmacht. Es kann an dieser Stelle auf sie nicht ausführlich eingegangen werden, doch sei angeführt, daß bei der physikalischen und chemischen Untersuchung von abgebundenen Sorelzementen stets größere Mengen von Magnesiumoxyd angetroffen werden. Dies bedeutet mit anderen Worten, daß stets nur ein Teil des vorhandenen Oxydes an den chemischen Reaktionen teilnimmt. Das Verhältnis zwischen umgesetztem und nicht umgesetztem MgO ist hierbei keineswegs konstant und sowohl von den Verarbeitungsbedingungen, als auch von den physikalischen Eigenschaften des MgO im KM abhängig.

Da sich selbst bei extremen, nur im Laboratorium schaffbaren Reaktionsbedingungen nie ein vollständiger Umsatz des eingebrachten MgO beobachten läßt, andererseits aber — auch ohne Detailkenntnisse des Verfestigungsvorganges — wohl außer Zweifel steht, daß gerade dieser Umsatz für ihn maßgebend sein wird, schien die Ausarbeitung einer Methode angezeigt, die rasch quantitative Aussagen über den Gehalt an reaktionsfähigem MgO im KM ermöglicht.

Dabei wird mit Absicht der Ausdruck „reaktionsfähig“ an Stelle von „aktiv“ benützt, wobei kurz die Frage zu diskutieren ist, warum das MgO aktiv

oder nicht aktiv sein kann, beziehungsweise warum eine Differenzierung zwischen „reaktionsfähig“ und „aktiv“ zweckmäßig scheint.

Als Ergebnis mehrerer Arbeiten entsteht folgendes Bild über die Vorgänge beim Brand des Magnesiumkarbonates: (Die Verhältnisse sind, wenn man vom Sulfat oder Hydroxyd ausgeht, im Prinzip ähnlich).

Geht man von einem Realkristall des $MgCO_3$ aus, so ist zunächst bekannt, daß dieser, selbst wenn er äußerlich-optisch vollkommen einheitlich aussieht, aus sehr vielen kleinen Kristallen mosaikartig aufgebaut ist. Zwischen diesen Mosaikkristallen unregelmäßig, zum Teil auch mikroskopisch verteilt, werden die Verunreinigungen angetroffen, soweit sie nicht als feste Lösung im $MgCO_3$ -Gitter vorliegen, wie zum Beispiel das $FeCO_3$. Innerhalb der sonst sehr reinen Mosaikkristalle sind daher Gitterstörungen durch das eingebaute Eisen vorhanden.

Der Zerfall des Karbonates findet bei Temperaturen um $800^\circ K$ statt, wenn man mit tragbaren Geschwindigkeiten arbeiten will. Dies bedeutet angesichts des sehr hochliegenden Schmelzpunktes des entstehenden MgO ($2915^\circ K$), daß man das MgO bei einer sehr niedrigen relativen Temperatur (bezogen auf den Schmelzpunkt = rund 0.27) erhält, das heißt bei Temperaturen, bei welchen das Gitter des MgO außerordentlich stabil ist, so daß keine sehr schnellen oder sehr bedeutenden Sammelkristallisations-Erscheinungen eintreten können (Tamann).

Es ist daher zu erwarten, daß man im KM MgO-Kristalle vorfindet, welche etwa den Mosaik-Kristallen des $MgCO_3$ entsprechen.

Dies wurde durch mehrere Untersuchungen (1) (3) (6) bestätigt, aus denen hervorging, daß sogar äußerlich, das heißt im mikroskopischen bis elektronenmikroskopischen Bild nach der Zersetzung noch immer das Bild des Mutterkristalles, kaum jedoch schon die charakteristischen Würfelformen des MgO angetroffen werden. Röntgenoptisch ergab sich wiederum ein sprunghafter Übergang vom Karbonatgitter in das Periklasgitter.

Man hat sich demnach vorzustellen, daß im KM lauter kleine MgO-Mosaikkristalle vorliegen in einer

Größe, die etwa den Bezirken der Karbonat-Mutter-Kristalle — unter Berücksichtigung der Dichtenänderung — entsprechen, deren Lage aber kaum verändert ist, so daß eine Pseudomorphose bis zur elektronenmikroskopischen Vergrößerung hinauf vorliegt, wie dies etwa durch die Skizze bei Eubank wiedergegeben ist.

Da sich das MgO nicht etwa in einer energie-reicheren beta-Form befindet, haben wir uns weiterhin mit der Frage befaßt, ob sich der zum Beispiel von Treffner (8) und anderen (9) gefundene höhere Energieinhalt derartiger Produkte theoretisch durch die Erhöhung der Gitterenergie infolge der Kleinheit der Kristalle deuten läßt.

Diese Rechnungen ließen sich selbstverständlich nur unter der Annahme von Würfeln durchführen, zeigten aber, daß zumindest die Größenordnungen zufriedenstellend stimmen (7).

Es ist daher als gesichert anzusehen, daß die Reaktionsfähigkeit des MgO im KM bedingt ist

a) durch die große Oberfläche des MgO,

b) durch eine beträchtliche Erhöhung der Gitterenergie, wobei natürlich beide in ursächlichem Zusammenhange stehen und in derselben Richtung hin wirken.

Dabei ist also nicht allein die große Oberfläche, welche die sehr kleinen MgO-Kristalle bieten, sondern zuzüglich ihre erhöhte Gitterenergie Ursache einer sehr ausgesprochenen Reaktionsbereitschaft. Die Erhöhung der Gitterenergie steigt mit abnehmender Größe des Kristalles (Weissenbach, 1. c.) sehr stark an und hat somit eine größere Bedeutung, als der Vergrößerung der Oberfläche allein zukäme.

Daraus ergibt sich zunächst, daß man je nach der Größe der Mosaikkristalle im Karbonat verschiedene Aktivitätsstufen des MgO erhält, auch wenn man die übrigen Bedingungen der Zersetzung (Zeit, Temperatur, Gasphase, Druck usw.) extrem konstant hält, einfach weil die primäre Mosaik-Korndimension die Kristallkorngröße des entstehenden Periklas diktiert,

ferner, daß man selbst bei Mahlung bis zu Korngrößen der Kolloide herab nur den (geringen) Anteil der Oberflächenvergrößerung durch Freilegung größerer Agglomerationen freimachen kann;

und schließlich, daß man erwarten muß, daß jeder Vorgang, der die gegebenen kleinen Periklas-Mosaik durch Sammelkristallisation wachsen läßt, zu einer Minderung des aktiven Zustandes führt.

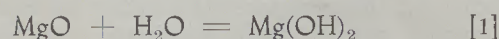
Für den Fall einer beliebigen Reaktion des MgO, zum Beispiel mit Wasser, die in heterogener Phase stattfindet, wird sich nicht die wahre Oberfläche, das heißt die Gesamtoberfläche aller Mosaikkristalle, sondern nur die „zugängliche“ Oberfläche wirksam zeigen. Aus diesem Grunde wird der Ausdruck „aktives MgO“ bei den Untersuchungen vermieden, welche derartige Reaktionen beschreiben, und hier besser durch „reaktionsfähiges MgO“ ersetzt. Es ist ja ohne weiteres möglich, daß eine Reaktion, die an der Außenkante eines größeren Mosaiks rasch einsetzt, durch ihre Reaktionsprodukte ihre Fort-

setzung bis in den Kern hinein, zum Beispiel durch Diffusionshemmung bremst, so daß die im Inneren des Mosaiks gelegenen, primär ebenso „aktiv“ gewesenen Kristalle dadurch nicht mehr zum gleichen Umsatz kommen können: es wäre hier sichtlich falsch, den Kern als minder aktiv anzusprechen.

Nach diesen grundlegenden Feststellungen kann auf das eigentliche Thema eingegangen werden, wobei so gut wie keine Voraussetzungen über die sich bei der Zementbildung abspielenden Reaktionen gemacht werden, zumal sie keineswegs einheitlich zu sein scheinen (10) (11).

Man geht aber keinesfalls fehl, wenn man zur Bestimmung der reaktionsfähigen Anteile von MgO im KM eine Reaktion der Probe mit Wasser heranzieht. Hierbei ist, wenn man mit einer großen Überschußmenge an Wasser arbeitet, folgendes zu erwarten:

Zunächst setzt die Reaktion



ein, wobei die Reaktionsgeschwindigkeit und der Umfang, abgesehen von den rein experimentellen Randbedingungen, im wesentlichen von dem Gehalt an reaktionsfähigem MgO abhängen werden.

Das gebildete $\text{Mg}(\text{OH})_2$ kann abschließend bis zur Erreichung einer gesättigten Lösung (unter Umständen darüber, siehe Kiesewetter (12)) in Lösung gehen [2]

wobei es entsprechend seinem Ionenprodukt dissoziiert, so daß sich im Grenzfall ein pH -Wert von etwa 10.55 (13) einstellt. [3]

Hierbei ist zweifellos der Vorgang [1] der langsamste und damit der Geschwindigkeitsdiktierende.

An und für sich ließe sich durch Messungen der pH -Änderungen als Funktion der Reaktionszeit eine Aussage über die Reaktionsbereitschaft des MgO in der jeweils vorliegenden Probe machen. Drei Kurven in Abb. 1 zeigen den Anstieg des pH -Wertes in Abhängigkeit von der Zeit bei drei Proben, welche aus demselben Rohstoff (natives, grobkristallines MgCO_3 , entsprechend Reihe A, siehe weiter unten) bei drei

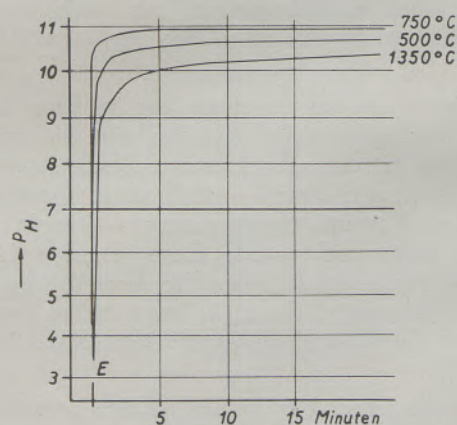


Abb. 1

verschiedenen Temperaturen, aber gleicher Brenndauer, erhalten wurden. Durch Erhöhung der Brenntemperatur tritt eine Desaktivierung infolge Sammelkristallisation ein und dementsprechend nehmen die Reaktionsgeschwindigkeiten ab.

Dennoch wäre ein solches Verfahren unbefriedigend:

1. Die Löslichkeit des $Mg(OH)_2$ in Wasser ist sehr klein, etwa 0.84 mg/100 g Wasser bei 18 °C.

Um mit einigermaßen vertretbaren Probenmengen arbeiten zu können, müßte man sehr große Flüssigkeitsvolumina verwenden. Hierbei wäre die Entfernung und Abhaltung der $Luft-CO_2$, die gleichmäßigere Rührung usw. mit gewissen Schwierigkeiten verbunden und der Zeitaufwand erheblich, wenn man den Vorgang zu Ende verfolgen wollte.

2. Die Anwesenheit dritter Stoffe, wie zum Beispiel von freiem CaO , Calciumsilicaten und andere mehr, würde den Kurvenverlauf maßgebend beeinflussen (siehe weiter unten) und keine differenzierten Aussagen zulassen, bezüglich der Rückchlüssen auf das MgO Anlaß geben.

Es erscheint daher richtiger, mit relativ kleinen Wassermengen zu arbeiten, so daß die Grenzkonzentration an $Mg(OH)_2$ ohne weiteres schnell erreicht werden kann, nun aber mittels einer elektronisch

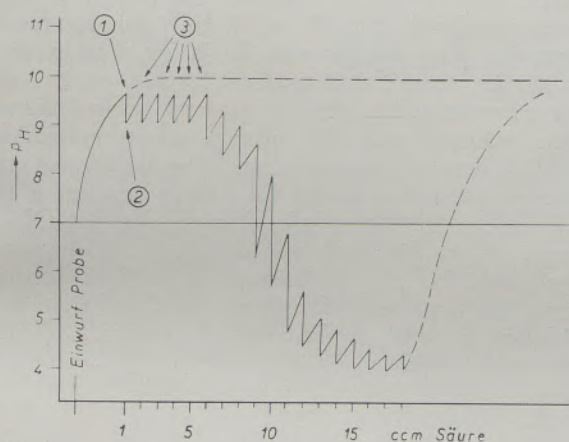


Abb. 2

gesteuerten Einrichtung in gegebenen Zeitabständen durch Zuführung von Wasserstoff-Ion das Ionenprodukt zu unterschreiten, so daß neues $Mg(OH)_2$ in Lösung gehen kann. Hält sich die Nachlieferung von Hydroxyl-Ion mit ihrer Neutralisation zeitlich die Waage, so bleibt der p_H -Wert innerhalb der kleinen Schwankungen konstant, die sich jeweils nach der Zuführung der Wasserstoff-Ionen einstellen müssen.

Diese Arbeitsverhältnisse sind in Abb. 2 schematisch wiedergegeben.

Man verwendet 50 ccm Wasser, suspendiert darin unter Verwendung eines kleinen Magnetrührers

40.3 mg der Probe (= 1 Millimol MgO für den Fall eines chemisch reinen Präparates) und mißt mittels einer Glas-Kalomel-Elektrode den p_H -Wert. Der Versuch beginnt demnach bei $p_H = 7$, doch ist dies im praktischen Versuch nie genau der Fall, da ja das Wasser ungepuffert ist, so daß man meist etwas unterhalb beginnt.

Nach kurzer Zeit, selbstverständlich bedingt durch die Eigenschaften des Präparates, steigt der p_H -Wert zum Punkt 1 an. Es sei damit die Grenzkonzentration an $Mg(OH)_2$ erreicht worden. Nun wird mittels einer geeigneten Vorrichtung rasch eine kleine Menge $n/10$ HCl zugegeben, die sich fast momentan mit dem (gelösten) $Mg(OH)_2$ umsetzt. Dadurch sinkt der p_H -Wert auf die Höhe des Punktes 2 ab, doch ist die Menge der zugeführten Wasserstoff-Ionen so bemessen, daß man im alkalischen Milieu bleibt. Infolge der Störung des Ionengleichgewichtes kann neues $Mg(OH)_2$ nachgebildet werden und in Lösung gehen, so daß sich der Vorgang nunmehr solange periodisch wiederholen läßt, als sich die Nachlieferungsgeschwindigkeit und Titrationsgeschwindigkeit die Waage halten (Punkt 3).

Nach Verbrauch des im Präparat enthaltenen reaktionsfähigen MgO -Anteiles wird nun die Nachlieferung kleiner werden, als sie der Zufuhr von H-Ion entspricht, so daß der p_H -Wert nicht mehr die ursprüngliche Höhe wie bisher erreichen kann, obwohl man noch immer im alkalischen Gebiet bleibt. Es kommt noch später sogar dazu, daß die Nachlieferung nicht mehr ausreicht, um über $p_H=7$ zu kommen, so daß jetzt die Auflösung des MgO vielleicht direkt zu $MgCl_2$ und unter dem Zwang des sauren Milieus erfolgt. Dies sagt aber nicht unbedingt, daß hier kein „aktives“ MgO mehr vorhanden sein muß, denn dies hängt von den frei gewählten Bedingungen (Säuremenge je Zusatz, Zeitintervall zwischen Zusätzen, Temperatur) ab. Man kann sich hievon leicht überzeugen, wenn man zum Beispiel an einem beliebigen Zeitpunkt die Zuführung weiterer H-Ionen stoppt: es zeigt sich, daß dann der p_H -Wert im sauren Gebiet sehr rasch, später selbstverständlich langsamer wieder ansteigt, unter Umständen auch wieder den ursprünglichen Wert im alkalischen Gebiet erreicht, doch sinkt er infolge der sehr klein gewordenen Neubildung von $Mg(OH)_2$ bei Wiederaufnahme des Säurezusatzes natürlich sehr rasch ab. Vergleiche Abb. 24.

Dieses Verfahren ließe sich — allerdings mit einem wesentlich höheren apparativen Aufwand — in der Weise noch weiter abändern, daß man von der Zuführung konstanter Säuremengen in konstanten Zeitabschnitten grundsätzlich abgeht und die Säurezugabe über einen p_H -Geber kontinuierlich so steuert, daß man dauernd bei einem nur wenig unter der Grenzkonzentration liegenden p_H -Wert, vielleicht 10.0, bliebe. Dies hätte zwar den Vorteil der Kontinuität, weiter den Vorteil, daß man sich mit den Versuchsbedingungen weitestgehend an die Bedingungen der praktischen Zementbildung anschliesse, brächte aber den Nachteil, daß dann die Messung sehr lange dauern müßte, da sich ja — ohne den Zwang zur rascheren Lösung durch Drücken des p_H -

Wertes unter 7 — zuletzt der Vorgang der Geschwindigkeit Null nähert. Möglicherweise würde hier eine Parallelität mit dem Festigkeits-Zeit-Verlauf entstehen und beobachtet werden können, doch wäre wie gesagt, der Zeitaufwand enorm und damit ein wesentlicher Vorteil verloren.

Ehe auf die Detailbeschreibung der erhaltenen Kurven eingegangen wird, soll die von uns benützte Einrichtung kurz beschrieben werden:

Man benötigt ein Röhrenpotentiometer, welches eingangsseitig den Anschluß der sehr hochohmigen Glaselektroden-Kette und ausgangsseitig die Verbindung zu einem Linienschreiber zuläßt. Der Schreiber bekommt zweckmäßig einen hohen Papiervorschub (240 bis 300 mm/h), um die zeitlich rasch aufeinanderfolgenden Vorgänge genügend leicht auseinanderhalten zu können.*)

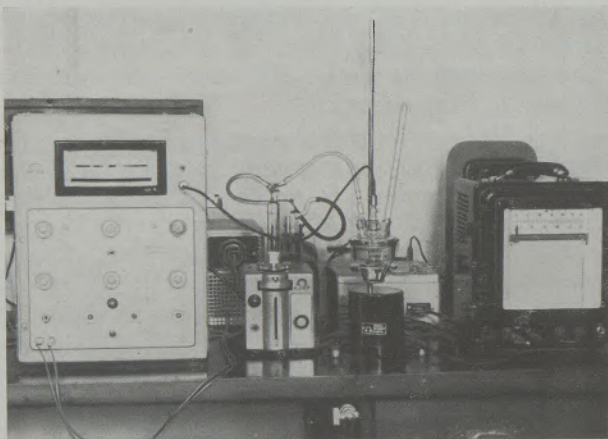


Abb. 3

Wichtig ist, daß die Zugabe der Säure in jeweils sehr konstanten Teilmengen und in genauen Zeitabständen erfolgt. Hierzu hat sich eine Kolbenbürette neuartiger Konstruktion**) sehr bewährt, bei welcher ein Teflon-Kolben durch Siliconfett gedichtet, in einem KPG-Rohr in den vom Impulsgeber diktierten Teilintervallen um konstante Beträge vorgeschoben wird und dabei das Säurevolumen (0.10 oder 0.20 ccm) rasch in den Reaktionsraum eindringt. Die Konstruktion ist hierbei so gewählt, daß die Teilmengen jeweils 1% des Büretteninhalts betragen.

Die vollständige Apparatur ist in Abb. 3 wiedergegeben.

Wird die Einwaage mit 40.3 mg fixiert, dann genügen 20.0 ccm einer n/10 HCl zur vollständigen Lösung der Probe auch dann, wenn sie aus reinem

*) Wir benützen das Präzisions-Potentiometer E 187 in Verbindung mit dem Titriergefäß EA 615 und Magnetrührer, Glaselektroden Type EA 121 U der Firma Metrohm A. G. Herisau (Schweiz) in Verbindung mit einem Linienschreiber mit Schwingkreisverstärker von Siemens-Halske, Erlangen, mit bestem Erfolg.

**) Automat. Kolbenbürette E 298 in Verbindung mit dem Impulsgeber E 313 ebenfalls der Metrohm A. G. Herisau.

MgO bestünde. Die Teilgaben erfolgen jeweils in einer Menge von 0.20 ccm, so daß jede einzelne direkt einem Prozent MgO proportional ist, was die spätere Auswertung des Diagrammes sehr erleichtert.

Es folgt daraus gleichzeitig, daß man bei dieser Anordnung eine relative Genauigkeit von einem Fehlerprozent erreicht.

Die Titration erfolgt hier mit Zeitabständen von 60'', so daß, um von Anfang an gleichmäßige Zustände zu schaffen, der erste Säurestoß genau 60'' nach dem Einwurf der Probe gegeben wird. Die ganze Bestimmung dauert in diesem Fall weniger als zwei Stunden, wobei noch zu erwähnen ist, daß man ja nach der Inbetriebnahme der Titration keinerlei Arbeit während ihrer Dauer mehr hat. Die Reproduzierbarkeit ist sehr gut, ein nennenswerter Puffer-effekt durch das gebildete Magnesiumchlorid tritt nicht auf.

Die relative Genauigkeit läßt sich durch Beibehaltung der übrigen Bedingungen (Zeitfolge und Menge des Säurezusatzes) steigern, wenn man die Konzentration der Säure auf n/20 senkt. Mit einer Bürettenfüllung können dann allerdings nur 50% reaktionsfähiges MgO gemessen werden, doch reicht man damit in den überwiegenden Fällen der Untersuchung technischer Proben aus.

Dies zeigen zwei auf diese Weise erhaltene Kurven in Abb. 4, wobei, um die Übersichtlichkeit zu wahren, die Kurven der Titration mit n/20 HCl und die entsprechende für die n/10 HCl nur als Band dargestellt sind, welches sich durch die Verbindung der jeweils oberen und unteren Spitzen ergibt. Es zeigt sich sehr schön, daß die oberen Kurven deckend liegen, während sich die unteren selbstverständlich erheblich voneinander entfernen. Dies ist ja auch zu erwarten, denn man nimmt bei Anwendung der n/20 HCl jeweils nur die halbe Menge des $Mg(OH)_2$ heraus. Wenn dies auch mit der doppelten Impulsfolge geschieht, wie im Beispiel, so muß die obere Kurve, die vom reaktionsfähigen MgO diktiert ist, gleichbleiben, aber die Unterschiede zwischen oberer und unterer wachsen.

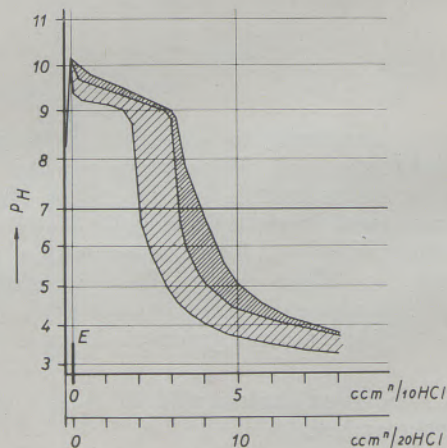


Abb. 4

Bei dieser Variante haben wir die Säurekonzentration auf die Hälfte von vorher gesenkt, aber die Impulszahl verdoppelt, so daß je Zeiteinheit dieselbe Menge HCl zugegeben wurde. Anschließend zeigt die Abb. 5 die Änderung des Kurvenbildes, die eintritt, wenn man (bei konst. Säurekonzentration) den Zeitintervall der Zugabe variiert. Hier muß man sich mit der Wiedergabe nur der oberen Kurve begnügen, um anschaulich zu bleiben. Dabei ist der Papiervorschub des Schreibers jeweils so geändert, daß gleiche Säuremengen übereinanderliegen. Es wurde mit Abständen zwischen den Injektionen von 30, 60 und 120" gearbeitet. Man ersieht, daß mit den 30"-Intervallen dem MgO nicht genügend Zeit zur Bildung des

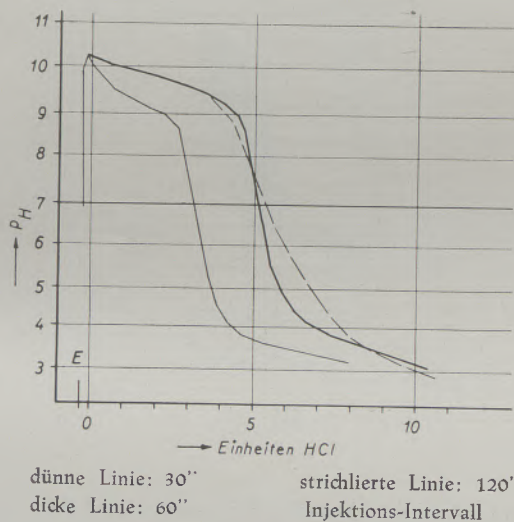


Abb. 5

Mg(OH)₂ gegeben wird, so daß der pH-Wert sehr rasch absinkt und bald nur mehr die erzwungene Auflösung im saueren Medium erfolgt.

Zwischen den 60"- und 120"-Intervall-Kurven bestehen ursprünglich keine, später nur geringe Differenzen, so daß wir glauben, mit der Wahl des 60"-Intervalles das beste Kompromiß zwischen dem „Auflösungsvermögen“ der Methode (im Sinne Trennbarkeit einzelner Beobachtungen wie im Mikroskop gebraucht) und dem Zeitaufwand getroffen zu haben. Eine Erhöhung des „Auflösevermögens“ der Methode ist, wie oben angegeben, möglich, wenn die Säurekonzentration in dem Maß gesenkt wird, als man den Zeitintervall verkürzt, so daß die je Stunde zugeführte Säuremenge konstant bleibt.

Anschließend zeigt Abb. 6 die kleinen Unterschiede, die am Beginn der Messung entstehen können, wenn man den Zeitpunkt der ersten Injektion (vom Einwurf der Probe ab gerechnet) variiert.

Ohne Injektion erhält man die Kurve 1. Der pH-Wert steigt rasch an und erreicht nach erfolgter Sättigung der Lösung bald seinen Endwert.

Erfolgt die erste Injektion bereits nach 60" (Kurve 2), dann wird nur bei sehr aktiven Proben bereits die Höhe des pH-Wertes erreicht sein, die sich dann während der nächsten Titrationsperioden ein-

stellt. Wartet man hingegen 120", dann (Kurve 3) hatte das Präparat zunächst länger Zeit, als im Verlaufe der Titration, so daß man mit einem höheren pH-Wert beginnt. Dies kann zu Mißdeutungen führen, ist jedoch eine Sache der Routine, worauf man sich einigt.

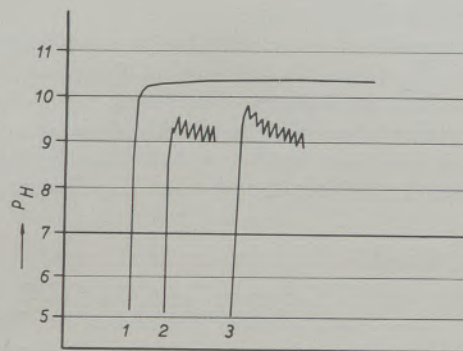


Abb. 6

Schließlich ist es nötig, die Erscheinungen zu behandeln, die durch die Begleitsubstanzen in technischen Produkten verursacht wurden. Da der natürliche Magnesit stets verunreinigt ist, muß das Verhalten der etwa vorhandenen oder möglichen Substanzen bekannt sein, um die Kurve später richtig auszuwerten.

1. CaO

Das CaO entsteht aus CaCO₃ oder Dolomit, die beide häufige Begleiter des MgCO₃ sind, wenn der Brennprozeß bei so hohen Temperaturen geführt worden ist, daß die betreffenden Dissoziations-temperaturen erreicht wurden. Obwohl man es aus den eingangs erwähnten Gründen naturgemäß vermeidet, zu hohe Brenntemperaturen anzuwenden, ist dies aus wärmetechnischen Gründen beim praktischen Brennbetrieb oftmals nicht zu vermeiden.

Beim CaO liegen die Verhältnisse nun gegenüber dem MgO insoweit anders, als auf jeden Fall nur

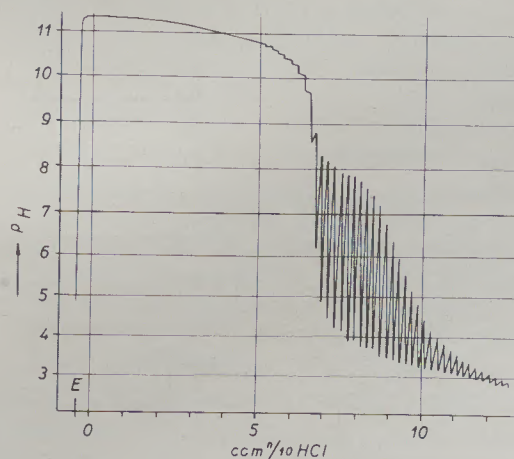


Abb. 7

„aktives“ CaO entsteht und das $\text{Ca}(\text{HO})_2$ so leicht löslich ist (118 mg/100 g H_2O), daß eine Überschreitung der Grenzkonzentration ohnehin kaum je zu erwarten ist.

Während im Falle des MgO die Nachlieferungsgeschwindigkeit maßgebend ist, liegt das CaO in Form des gelösten $\text{Ca}(\text{OH})_2$ schon zur Gänze gleich zu Beginn der Titration vor.

Dementsprechend ist der Verlauf einer Titrationskurve — abgesehen vom höheren pH -Wert — grundsätzlich anders, denn der pH -Wert kann nur in Stufen sinken, erfährt aber nie eine Rückbildung wie beim MgO. Ein derartiger typischer Fall liegt in Abb. 7 vor. (Dolomit, 12 Stunden bei 650°C gebrannt.)

2. Carbonate

Da feinstverteilte Carbonate (MgCO_3 , CaCO_3 oder Dolomit) zwar eine geringe Löslichkeit in Wasser haben, aber keinesfalls nennenswerte Mengen an OH-Ionen abgeben, können sie das Titrationsbild nicht störend beeinflussen, lassen sich aber auch nicht quantitativ auf diese Weise bestimmen, da ihre Lösungsgeschwindigkeit bei Zimmertemperatur sehr klein ist. Wir begnügen uns mit der Wiedergabe einer Kurve, Abb. 8, eines Radentheiner Rohmagnesites.

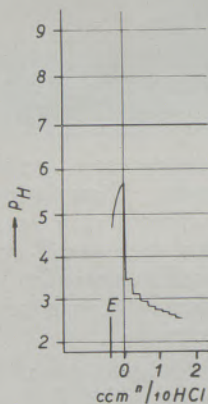


Abb. 8

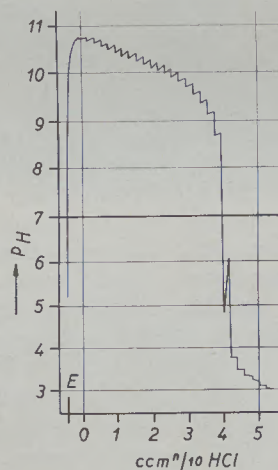


Abb. 9

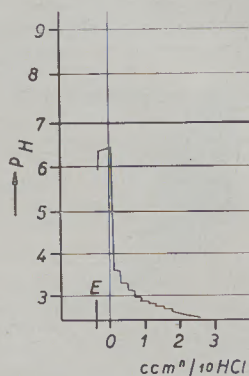


Abb. 10

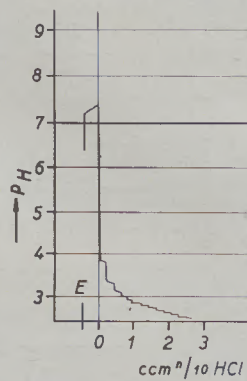


Abb. 11

3. Dicalciumsilicat
4. Dicalciumferrit und
5. Magnesiumferrit

Es soll hier nicht zur Diskussion gestellt werden, ob und in welchen Konzentrationsbereichen die Verbindungen im KM enthalten sind, doch zeigen die Abb. 9, 10 und 11 ihre Titrationskurven. Es zeigt sich, daß allenfalls das Dicalciumsilicat infolge seiner starken Hydrolyse den Befund in Bezug auf das freie CaO und das reaktionsfähige MgO fälschen könnte.

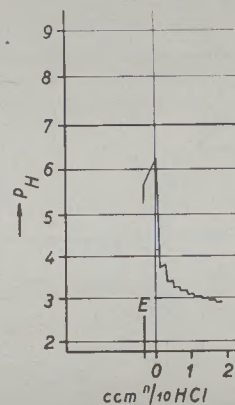


Abb. 12

6. Inaktives MgO (Sinter- oder geschmolzenes MgO)

Nur zur Vervollständigung zeigt Abb. 12 noch die Kurve eines feinstgemahlten Schmelzmagnesites. Da sich selbst bei feinstster Zerteilung nur relativ wenig (aktive) Spitzen oder Kanten ergeben, ist die Bildungsgeschwindigkeit des Hydroxydes sehr klein, so daß sich ähnliche Kurvenbilder wie bei dem Carbonat ergeben.

7. Magnesiumhydroxyd

Obwohl diese Substanz weder in frisch gebranntem noch in gut gelagerten kaustischen Magnesiten angetroffen wird, würde sie das Ergebnis einer Bestimmung des Gehaltes an reaktionsfähigem MgO sehr stören. Die hier beschriebene Methode fußt darauf, die Bildungsgeschwindigkeit von Magnesiumhydroxyd aus MgO messend auszunützen. Sie muß in diesem Augenblick versagen, wo das Hydroxyd schon vorgegeben ist und nicht im Zuge der Untersuchung erst gebildet werden muß. Die Kurve nimmt in diesem Falle die Form einer bei pH 10.3 liegenden Geraden an, da ja keine Neubildung des Hydroxydes erfolgen muß und seine Lösungsgeschwindigkeit — soferne es sich nicht um ein sehr gealtertes Präparat handelt — sehr groß ist.

Im Gegensatz zum CaO, bei welchem in einem höheren pH -Gebiet dieselben Erscheinungen auftreten, würde sich jedoch hier eine Auffindung aus dem

Grunde kaum realisieren lassen, weil ja in Gegenwart größerer Mengen von reaktionsfähigem MgO gearbeitet werden muß.

Damit soll noch kurz auf die Erörterung einer Variante zur Durchführung der Bestimmung eingegangen werden, die allenfalls in Frage käme, wenn man zwar eine schnelle Mengenbestimmung des reaktionsfähigen MgO braucht, auf die Details aber verzichten kann.

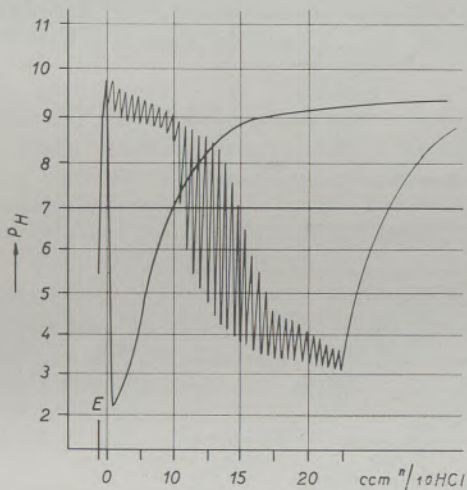


Abb. 13

In Abb. 13 ist neben einer gewöhnlichen Titrationskurve eine zweite wiedergegeben, die man erhält, wenn man eine größere Säuremenge in einem Zug und schnell zufügt. Selbstverständlich sinkt der pH-Wert sofort auf kleine Beträge ab. Es findet die

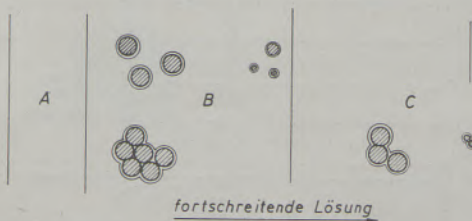
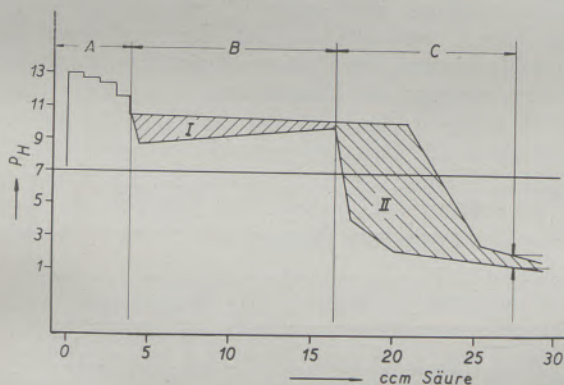


Abb. 14

„erzwungene Auflösung“ im saueren Medium zwar statt, aber es werde angenommen, daß diese bevorzugt an den aktiven, reaktionsfähigen Anteilen der Probe stattfindet.

Deren Hauptmenge würde zwar rasch entfernt werden, aber je nach dem Gehalt, würde nun der pH-Wert mehr oder weniger steil ansteigen müssen. Würde man zum Beispiel einen geeigneten Regler zum Potentiometer schalten, der die Zeit bis zur Wiedererreichung eines gewählten, hohen pH-Wertes über eine von ihm geschaltete Synchronuhr zu messen erlaubt, ließe sich auf eine offenbar sehr einfache Weise eine weitgehendst automatische Einrichtung schaffen.

Diese Variante hat drei Nachteile, so daß wir sie nicht weiter verfolgt haben:

1. Man ist nicht in der Lage, allenfalls anwesendes CaO von MgO zu trennen und würde dieses als MgO messen.

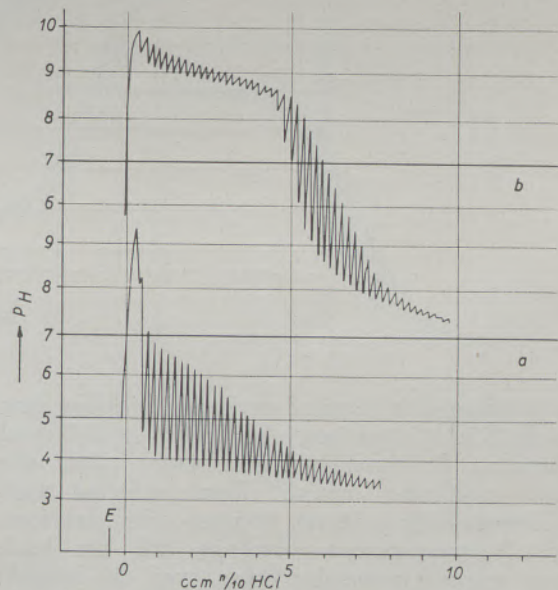


Abb. 15

2. Wie später gezeigt wird, besteht Sicherheit darüber, daß durch den hohen Säurezusatz nicht nur das reaktionsfähige, sondern gleichzeitig auch minderaktives MgO gelöst wird. Die Selektivität dieses Verfahrens liegt auch aus diesem Grunde unter der des anderen.
3. Man müßte den Gehalt an reaktionsfähigem MgO vorher ungefähr kennen, um eine richtige Dosierung des Säurezustandes vornehmen zu können, denn es muß ja verhindert werden, daß sich nachher eine an $Mg(OH)_2$ gesättigte Lösung bildet, weil ja in diesem Falle keine quantitativen Aussagen mehr möglich sind.

Bevor an Hand mehrerer Versuchsreihen die Ergebnisse und Leistungsfähigkeit unserer Methode demonstriert werden, ist es notwendig, an Hand der Skizze, Abb. 14, den typischen Verlauf der Kurven-

bilder im Detail zu besprechen und ihre Aussagen zu erläutern. Angenommen sei, es handle sich um eine Probe, die neben MgO auch etwas freies CaO enthalte.

Nach Einwurf der Probe steigt der p_H -Wert sehr schnell hoch an, nach Injektionen der Säure wird er durch die Entfernung der korrespondierenden stöchiometrischen Menge zwar stufenweise gesenkt, ohne aber die typische Rückbildung geben zu können, die das MgO liefert und deren Gründe bereits angegeben sind. Nach der Entfernung des $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Zone A) erhält man dann in einem entsprechend tieferen p_H -Gebiet des $\text{Mg}(\text{OH})_2$ die für dieses typische Oscilla-

ren nähern sich dann beide Kurven, nunmehr dauernd im saueren Gebiet und laufen zuletzt in einer einzigen aus.

In dieser Zone C braucht sichtlich das MgO zuerst einen (im saueren Gebiet liegenden) Anstoß für seine Reaktion zu $\text{Mg}(\text{OH})_2$ doch erfolgt sie, einmal initiiert, nach wie vor sehr rasch.

Man kann sich auf Grund dieser Beobachtungen folgendes Bild machen: Es sei angenommen, daß Proben aus einer gegebenen Muttersubstanz und bei gegebenen Dissoziationsbedingungen an und für sich gleich große MgO-Kristallite geben. Ein Teil hievon

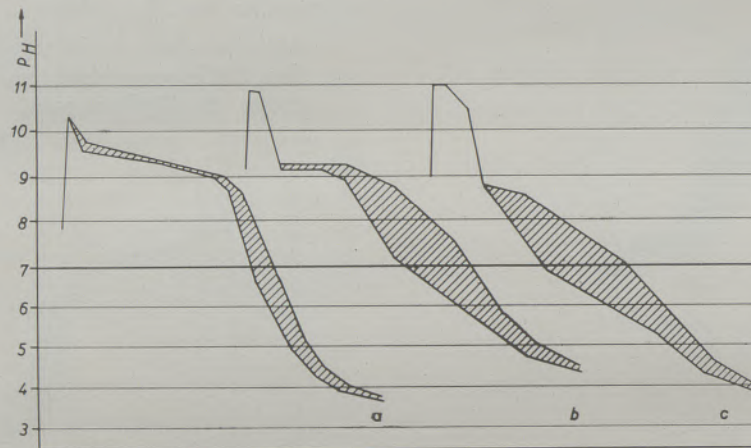


Abb. 16

tion zwischen dem Zustand nach der Injektion bzw. nach der Rückbildung neuen $\text{Mg}(\text{OH})_2$, so daß durch Verbindung der jeweiligen Spitzenwerte jetzt eine „obere“ und eine „untere“ Kurve erhalten wird. Die Anwesenheit größerer Mengen sehr reaktionsfähigen Magnesiumoxydes bedingt, daß hier beide Kurven eng nebeneinander liegen, weil die Rückbildung sehr schnell erfolgt. Diese Details sind nicht in Abb. 14 zu erkennen, wohl aber in allen folgenden, welche die Originalaufnahmen enthalten. Dieser Zustand wird im allgemeinen längere Zeit bestehen (Zone B), wobei man häufig beobachtet, daß sich die untere Kurve der oberen so nähert, daß beide manchmal zusammenfallen, allerdings nur während weniger Injektionen.

Es ist somit festzustellen, daß in diesem Gebiet

- die Reaktionsgeschwindigkeit des MgO so hoch ist, daß sie unter den gewählten Reaktionsbedingungen einen hohen p_H -Wert halten kann,
- daß die Differenz zwischen oberer und unterer Kurve kleiner wird.

Meist sehr scharf schließt sich an diese Zone B ein ganz anderer Zustand an (Zone C): die untere Kurve sinkt jäh ab und erreicht p_H -Werte weit unter 7, die obere geht nur langsam zurück und bleibt noch längere Zeit über 7. Erst nach längerem Titrie-

kann mehr oder weniger frei zugänglich sein, ein anderer bliebe zu größeren Teilchen agglomeriert, etwa, wie es in der Abb. 14, unten, angedeutet ist.

Dann ergibt sich zwanglos, daß diese „freien“ Anteile praktisch ihre ganze Oberfläche zur Verfügung haben, während die bei den agglomerierten durch Blockierung der inneren Kristallite durch die äußeren entsprechend kleiner ist.

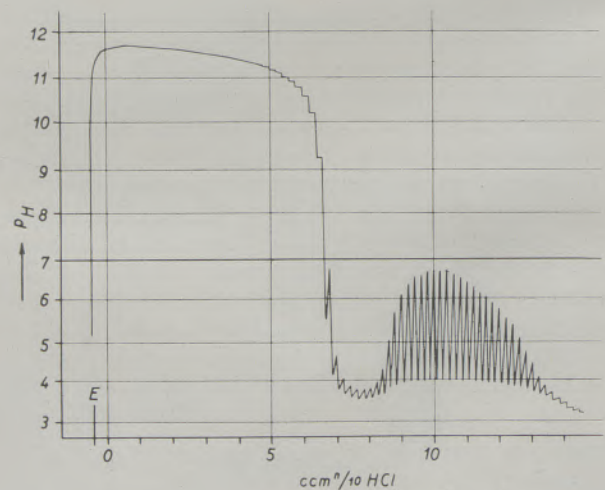


Abb. 17

Darnach würde die Zone B im wesentlichen der Reaktion der freien, die Zone B die der blockierten MgO-Teilchen zuzuordnen sein. Möglich wäre ferner, daß die Näherung der unteren und der oberen Kurvenzüge gegen Ende der Reaktionszone B durch die stetige Verkleinerung der „freien“ Kristallite verursacht wird, denn diese lösen sich ja im Zuge ihrer Umwandlung über das Hydroxyd langsam auf, so daß sich ihre Oberfläche erhöht und die Reaktionsgeschwindigkeit steigt. Nach deren Verbrauch (Beginn Zone C) kann die viel kleinere Oberfläche der agglomerierten Teilchen nicht genügend rasch Hydroxyd nachbilden, so daß jetzt der p_H -Wert unmittelbar nach der Injektion der Säure stark sinkt: da nun aber — neben der Auflösung — vermutlich auch Zerfalls-Erscheinungen an diesen auftreten, werden die sich bildenden kleinen Bauteile als solche frei mit dem Ergebnis, daß sich relativ hohe Rückbildungsgeschwindigkeiten einstellen, so daß die obere Kurve am Beginn der Zone C oftmals kaum anders verläuft, als im letzten Teil des Gebietes B.

Diese Auffassung vom Zerfall der Agglomerate ist vor allem aus der Beobachtung heraus entstanden, daß sich die Gebiete der Zonen B und C gegenseitig verschieben, wenn man das einmal gegebene Präparat in ungemahlenem und in gemahlenem Zustand untersucht. Abb. 15a und 15b zeigen zwei solche Ergebnisse. Während sich in ungemahlenem Zustand praktisch keine „freien“ MgO-Teilchen (Zone B) nachweisen ließen, sind durch Zerkleinerung im Achatmörser etwa 10 % entstanden. Gleichzeitig hat sich Umfang und Erscheinungsbild der Zone C wesentlich geändert.

In diesem Falle hatte es sich um einen Magnesit mit hohem Gehalt an Sinterstoffen gehandelt. Bei reinerem oder mikrokristallinen Magnesiten trifft man beim Nachmahlen auch auf den gegenteiligen Effekt, das heißt Agglomeration (14), so daß sich diese Methode vielleicht auch zur Festlegung optimaler Mahlbedingungen heranziehen läßt.

Auch die Erscheinungen beim Tempern sprechen dafür, daß die Kurvenbilder auf diese Weise richtig gelesen werden. Abb. 16a, 16b und 16c geben Kurven für ein Präparat (Zusammensetzung A, siehe weiter unten) wieder, welches bei 550 °C zunächst 12 Stunden gebrannt und anschließend bei derselben Temperatur 72 bzw. 144 Stunden getempert worden ist.

Durch die hierbei erfolgte schwache Sammelkristallisation verschwinden die „freien“ Anteile an MgO sukzessive und es folgt gleichzeitig eine allgemeine Desaktivierung, gekennzeichnet durch die Verschmälerung der Zonenbreite im Gebiet C und das steilere Absinken der oberen Kurve in diesem Gebiete.

Zuletzt sei in diesem Zusammenhange noch darauf verwiesen, daß man manchmal bei Präparaten, welche bei verhältnismäßig hohen Temperaturen gewonnen wurden und keine „freien“ Anteile an MgO mehr enthalten, beobachtet, daß sich im Verlaufe der Titration innerhalb der Zone C die p_H -Werte vorübergehend nach oben verschieben. Dies ist sehr schön in Abb. 17 zu sehen (Dolomit, 12 Stunden bei 950 °C gebrannt). Nach Beendigung der Titration des CaO

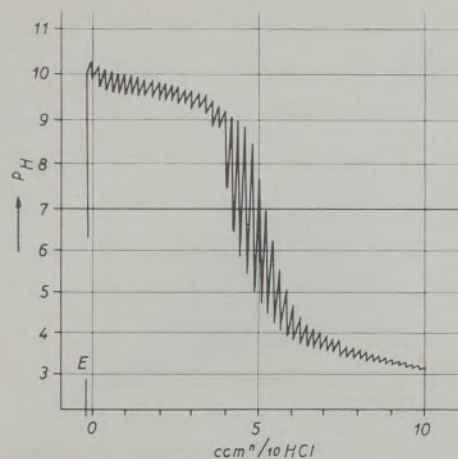


Abb. 18

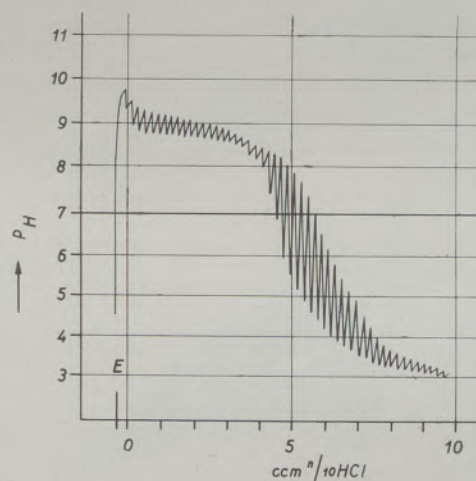


Abb. 19

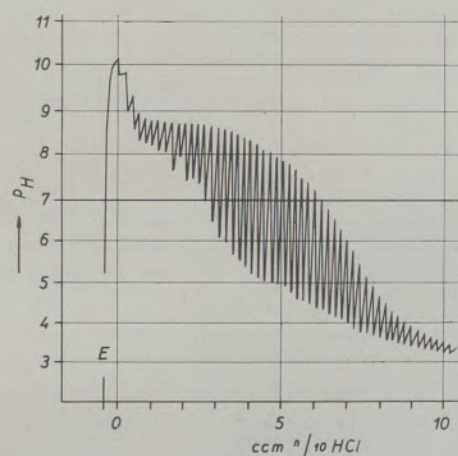


Abb. 20

sinkt der p_H -Wert sehr stark ab (etwa 4) erholt sich jedoch bald, so daß die oberen Werte wieder fast gegen 7 kommen. Da man nicht gut von einer „Aktivierung“ durch den Lösungsvorgang als solchen spre-

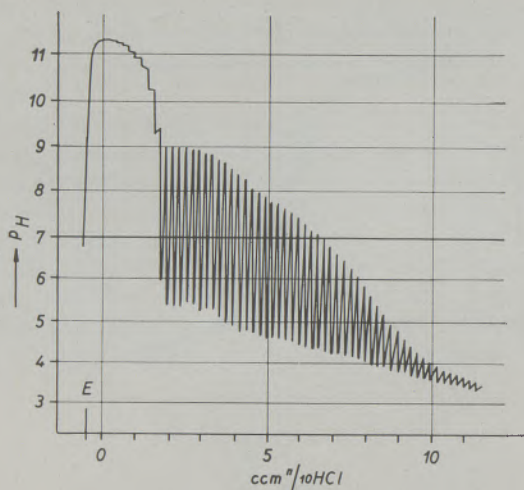


Abb. 21

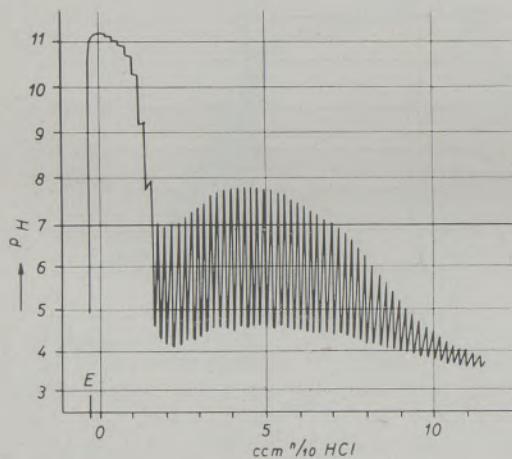


Abb. 22

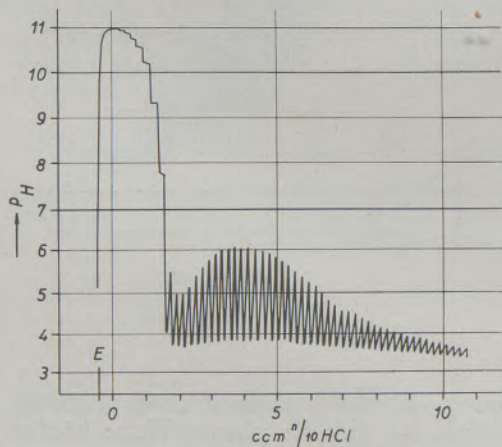


Abb. 23

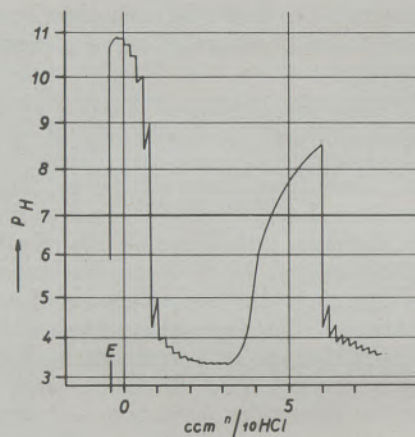


Abb. 24

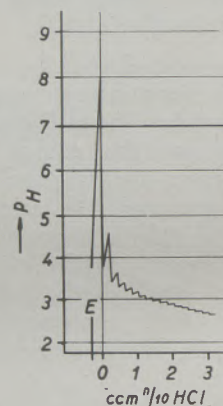


Abb. 25

chen kann, dürfte dies wohl mit der oben gegebenen Deutung in Zusammenhang stehen. Ähnliche Erscheinungen trifft man auch bei Magnesiten an. Vergleiche Abb. 22 und 23.

Zur Frage der Auswertung der Diagramme ist daher zu sagen, daß in Bezug auf die Abgrenzung der Zonen A und B (freies CaO und „freie“ MgO-Anteile) kaum Zweifel bestehen werden. Man nimmt als Grenze zwischen beiden den Punkt, an welchem zum erstenmal eine Rückbildung (p_H -Erhöhung nach Injektion) auftritt. Das Ende der Zone B ist ebenfalls meist sehr scharf gegeben. Dagegen muß das Ende der Zone C definiert werden, weil sie keine scharfe Abgrenzung hat. Zudem wird ja hier dauernd im saueren Medium gearbeitet, so daß wir ursprünglich Zweifel daran hatten, ob man dieses Gebiet überhaupt noch als Gebiet von reaktionsfähigem MgO ansprechen durfte. Man kann sich aber leicht davon überzeugen, daß das Eintreten in die tieferen p_H -Werte nur durch die gewählte Zeit-Bedingung verursacht ist und die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydroxydbildung einfach nicht hinreicht, um höhere p_H -Werte zu erreichen: man braucht bloß vorübergehend den Säurezusatz zu stoppen und sieht, daß

sich nach kurzer Zeit wieder der dem $Mg(OH)_2$ zugeordnete p_H -Wert einstellt.

Wir benützen daher zur Abgrenzung der Zone C nicht den absoluten p_H -Wert, sondern die Differenz zwischen oberer und unterer Kurve und definieren das Ende der Zone C dort, wo beide Kurven nur mehr um 0.5 p_H -Einheiten verschieden sind. Dies ist schematisch in Abb. 14 durch die beiden Pfeile angedeutet. Die weiter unten angeführten Zahlen sind nach diesen Gesichtspunkten erhalten worden.

Damit sei die Besprechung der Ergebnisse einiger Versuchsreihen angeschlossen. Um den Umfang der Arbeit nicht zu sehr zu vergrößern, wird auf die Zusammenhänge dieser Befunde mit den technologischen Prüfdaten (Zementprüfungen, zum Beispiel nach DIN 1171) hier noch nicht eingegangen, sondern dies einer späteren Arbeit vorbehalten.

Untersucht wurden Magnesiumoxyde, die aus drei verschiedenen Muttersubstanzen durch Simultanbrände hergestellt wurden, wobei zwecks Erreichung möglichst einheitlicher Zustände, die Carbonate feinstgemahlen eingesetzt waren, ohne sie nach dem Brande nachzubehandeln.

Es wurden gewählt:

Reihe A: ein alpiner, grobkristalliner Magnesit mit einem hohen Gehalt an Sinterstoffen

Reihe B: ein griechischer, mikrokristalliner Magnesit mit sehr kleinem Gehalt an Sinterstoffen

Reihe C: ein synthetisch, nach Jantsch-Zemek (15), hergestelltes, chemisch reines, grobkristallines $MgCO_3$

Die zugehörigen Analysen sind:

	Reihe	A	B	C
SiO_2		3,47	1,11	—
Fe_2O_3		1,97	0,12	—
Al_2O_3		0,88		
CaO		6,31	0,85	—
MgO		39,89	47,01	47,86
CO_2		47,48	50,91	52,16

Eine Differential-Thermoanalyse ergab, daß beim Magnesit A das Ca als Dolomit vorliegt, so daß sich folgende rationale Analysen errechnen für

1. den Ausgangs-Zustand,
2. die totale $MgCO_3$ -Zersetzung,
3. die Teilzersetzung des Dolomites (MgO - $CaCO_3$ -Stufe),
4. die Totalzersetzung.

	1	2	3	4
Silicate	5,4	8,7	9,3	10,2
$FeCO_3$	2,85	0	0	0
Fe_2O_3	0	1,87	3,2	3,5
Dolomit	19,9	31,9	0	0
$CaCO_3$	0	0	10,3	0
CaO	0	0	0	11,7
$MgCO_3$	72,6	0	0	0
MgO	0	56,4	68,5	74,6

Jeweils gleiche Gewichtsmengen wurden bei den in der nachfolgenden Tabelle angegebenen Temperaturen, in einem auf $\pm 5^\circ C$ geregelten Ofen, während 12 Stunden gebrannt, wobei der Rohmagnesit in feinstgemahlenem Zustand eingesetzt war. Die Auswertung der Titrationskurven, die in den Abb. 18 bis 25 gezeigt werden, lieferte die Daten der nachfolgenden Tabelle.

Brenntemperatur	Gewichtsverlust	% reaktionsfähiges MgO			% CaO	Abb. Nr.
		frei	blockiert	Summe		
500	24,9	20	18	38	0	18
550	39,0	20	21	41	0	19
600	43,0	3	45	48	0	20
650	46,1	0	44	44	8	21
700	47,3	0	48	48	7	22
750	47,3	0	39	39	6	23
900	47,3	0	3	3	4	24
1350	nicht bestimmt	0	0	0	0	25

Faßt man die erhaltenen Werte für das freie und blockierte reaktionsfähige MgO, sowie für das CaO in Abhängigkeit von der Temperatur zusammen, dann ergibt sich das Brenndiagramm der Abb. 26. Es zeigt sich, daß bei diesem Präparat mit seinem hohen Gehalt an Verunreinigungen, welche die Sammelkristallisation begünstigen, der Gehalt an frei reaktionsfähigem MgO schon oberhalb etwa $540^\circ C$ zu sinken beginnt. Auch der Betrag an gesamtreaktionsfähigem MgO sinkt ab $600^\circ C$ und würde etwa der gestrichelt gezeichneten Kurve folgen, wenn nicht durch die später erfolgende Zersetzung des Dolomites neues MgO gebildet würde, das den Betrag vorübergehend wieder erhöht. Dies steht mit den Befunden von Haul (16) in guter Übereinstimmung, soweit sie sich hierher übertragen lassen.

Vergleichsweise zu Abb. 22 (Magnesit-Sorte A, gebrannt bei 700 °C während 12 Stunden) zeigen Abb. 27 und 28 die Titrationskurven der Magnesite B und C. Während ersterer keine Anteile an frei reaktionsfähigem MgO mehr enthält, haben letztere überwiegend Mengen an freiem und sehr geringe an agglomeriertem MgO. Offenbar, weil beide Ausgangssubstanzen praktisch frei von Verunreinigungen sind, welche die Sammelkristallisation begünstigen.

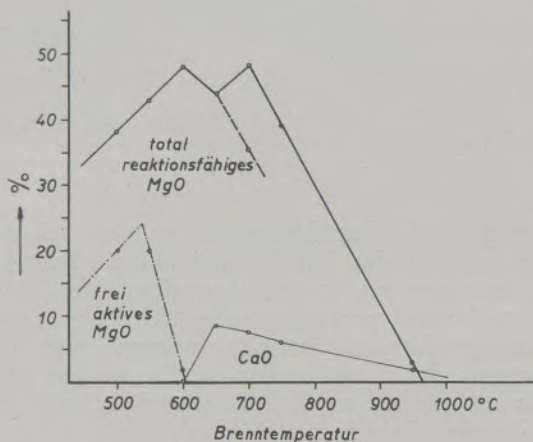


Abb. 26

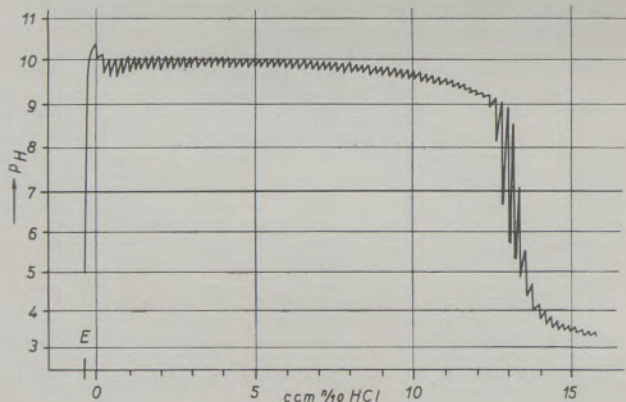


Abb. 27

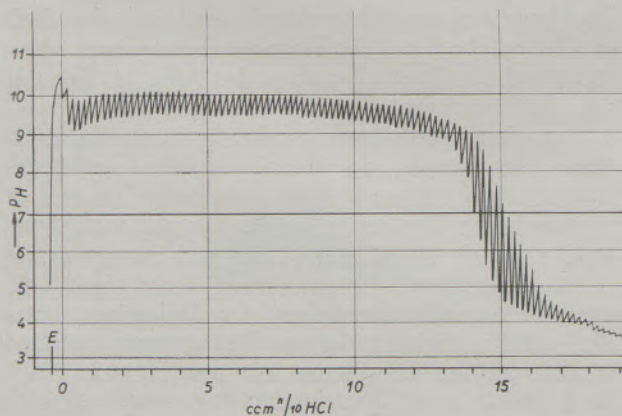


Abb. 28

Der Unterschied in der Kristallkorngröße der Carbonate überträgt sich auf das entstandene MgO, so daß die Kurvendifferenz zwischen oberer und unterer Titrationskurve beim mikrokristallinen Magnesit B wesentlich kleiner ist als bei C.

Verwendet man als Ausgangsmaterial zur Darstellung von reaktionsfähigem MgO an Stelle von Magnesium-Karbonat sein Sulfat, müssen erheblich höhere Reaktionstemperaturen angewendet werden. Es ist nach dem Vorhergesagten daher nicht wunderlich, daß die Titrationskurve eines solchen Präparates (Abb. 29) keine Anteile an „freiem“ MgO erkennen läßt. Möglicherweise spielt hier auch die Größe der primären Mosaikkristalle eine Rolle, die sich in derselben Richtung auswirken muß. Das Kurvenbild läßt aber auch hier wieder erkennen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der Bildung des Hydroxydes im Zuge der Auflösung des MgO vorübergehend steigt. Obwohl dieses Präparat den technischen Anforderungen in Bezug auf Mahlfineinheit durchaus entspricht, findet der Lösungsvorgang, bedingt durch die erheblich

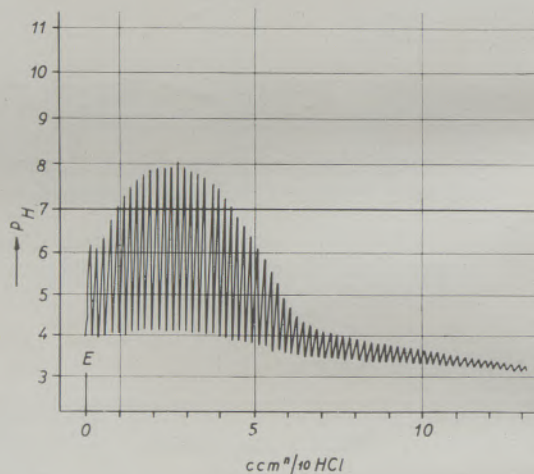


Abb. 29

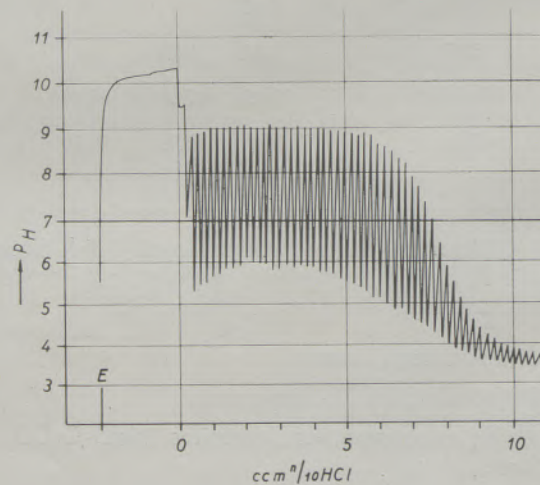


Abb. 30

größeren Dimensionen der Mosaik, größtenteils nur mehr im Sauerer statt. Es wäre aber unrichtig, daraus etwa direkte Schlüsse auf die Güte dieser, in Bezug auf ihren MgO-Gehalt sehr hochwertigen Produkte, zu ziehen.

Es ist schon darauf hingewiesen worden, daß das beschriebene Verfahren bei Anwesenheit von $Mg(OH)_2$ deswegen leidet, weil sie eine der grundsätzlichen Voraussetzungen der Bestimmung stört. Gerade im Beispiel des zuletzt besprochenen Präparates läßt sich dies schön zeigen.

Entsprechend den bereits mitgeteilten Versuchsbedingungen wird 60'' nach dem Einwurf des Präparates in das vorgelegte Wasser mit der Titration begonnen, so daß von Anbeginn stets gleiche Zeitbedingungen für die Reaktion zum Hydroxyd geschaffen werden. Beim Versuch der Abb. 30 wurde dem Präparat nach dem Einwurf längere Zeit Gelegenheit zur Reaktion gegeben, ohne das gebildete Hydroxyd zu neutralisieren. Dabei ist jedem einzelnen Teilchen Gelegenheit zur Bildung einer Hydroxydhülle gegeben worden und die erste Zugabe von HCl ist erst erfolgt, als die Grenzkonzentration der Lösung des $Mg(OH)_2$ erreicht war. Unter diesen abnormalen Vorbedingungen nimmt die Titrationskurve den in Abb. 30 wiedergegebenen Verlauf an. Infolge der auf diese Weise herbeigeführten Reaktion wurde ein größerer Anteil an $Mg(OH)_2$ bereits vorgebildet, so daß die obere Kurve lange Zeit bei p_H 9 bleibt, während sie früher nur kurzzeitig p_H 8 erreichte. Außerdem ist — möglicherweise durch Sprengung der Agglomerate durch die einsetzende Hydroxydbildung — die Reaktionsgeschwindigkeit gestiegen, was sich in einer Verlängerung der breiten Zone auswirkt.

Damit zeigt sich eine der größten Schwächen des vorgeschlagenen Verfahrens sehr deutlich. Es ist bei der Untersuchung von derartigen Produkten kurz nach ihrer Erzeugung kaum damit zu rechnen, daß sie nennenswerte Mengen an Hydroxyd enthalten, doch müßte eine Prüfung älterer Produkte stets Hand in Hand mit Ermittlungen anderer Art (Differential-Thermo-Analyse oder Röntgenuntersuchung) gehen, um sich ein Bild über die Anwesenheit von vorgegebenem $Mg(OH)_2$ zu machen, ohne dessen Berücksichtigung die Befunde weitgehend gefälscht werden könnten.

Diese wenigen Beispiele dürften die Möglichkeiten und Gefahren der vorgeschlagenen Methode ausreichend belegen.

Zusammenfassung

Es wird eine Untersuchungsmethode beschrieben, welche die quantitative Bestimmung des reaktionsfähigen Magnesiumoxydes in kaustisch gebranntem Magnesit gestattet.

Summary

A new analytical method for a quantitative determination of the reactive magnesium oxyd content in caustic magnesites is described.

Résumé

Les auteurs décrivent une méthode qui permet à déterminer quantitativement la teneur en MgO dans la magnésie caustique.

Literaturverzeichnis

1. Kahler, F., Radex-Rundschau 1947, 50.
2. Cremer, E., F. Gatt, Radex-Rundschau 1949, 148.
3. Eubank, W. R., J. Am. Cer. Soc. 34, 1951, 225.
4. Cremer, E., K. Allgeuer, Radex-Rundschau 1953, 54.
5. Cremer, E., K. Allgeuer, W. Aschenbrenner, Radex-Rundschau 1953, 494.
6. Bachmann, L., Radex-Rundschau 1957, 564.
7. Weißenbach, R., Radex-Rundschau 1951, 257.
8. Treffner, W., Radex-Rundschau 1950, 125.
9. Hüttig, G. F., F. Kahler, G. Meyenburg, Koll. Z. 1951 (124) 160.
10. Wolff, F. M. de, Schweiz, Arch. angew. Wiss. u. Technik 1955, 1.
11. Kahler, F., Radex-Rundschau 1948, 102.
12. Kieseewetter, F., Radex-Rundschau 1953, 117.
13. Smith, R. B., P. M. Giesy, J. Am. Pharm. Ass. 12 (1923) 955, 13 (1924) 1118.
14. Hüttig, G. F., W. Ebersold, H. Sales, Radex-Rundschau 1953, 489.
15. Jantsch, G., F. Zemek, Radex-Rundschau 1949, 110.
16. Haul, R. A. W., F. R. Schöning, T. Anorg. Chem. 1952 (167) 120.
Haul, R. A. W., H. Wilsdorf, Acta Cryst. 1952 (5) 250.