

Löslichkeitsanomalien beim Magnesit

Von F. Halla und R. van Tassel, Brüssel

(Es wird über Unterschiede berichtet, die sich bei der Auflösung von Magnesiten verschiedener Provenienz ergaben, und deren mutmaßliche Ursache diskutiert; die Gitterkonstanten vom synthetischen Magnesit werden angegeben.)

Magnesite samples of different origin may behave differently at dissolution; the presumable reasons thereof are discussed; the lattice constants of pure synthetic magnesite have been determined

(Echantillons de magnésite d'origine différente peuvent se comporter différemment en dissolvant; on en discute les raisons; les paramètres de réseau d'une magnésite synthétique ont été déterminés.)

Es lagen folgende Proben vor:

ein hydrothermal hergestellter Magnesit, Ma,

ein natürlicher sogenannter Gelmagnesit aus Kraubach, Steiermark, Mb.

Ma war nach Walter-Lévy (1) aus einer 0,2 mol $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ -Lösung hergestellt, die aus MgO bereitet und über Nacht im zugeschmolzenen Glasrohr bei 150°C erhitzt worden war. Die Analyse ergab 47,2% MgO und 52,3% Glühverlust. Er bildete ein reinweißes, sich sandig anführendes Pulver, das im Mikroskop (Abb. 1) sehr gut ausgebil-

das Elementarrhomboeder zu den Werten $a_0 = 5,657 \pm 0,002 \text{ X.E.}$, $\alpha = 48^\circ 10'$, die röntgenographische Dichte $\rho = 3,041^*$.

Mb war von gelblichweißer Farbe und glattem, fast porzellanartigem Bruch. Weder makroskopisch noch mikroskopisch war eine Kristallstruktur zu erkennen. Die Analyse ergab MgO 46,0%, CaO 1,1%, Fe_2O_3 0,3%. Die „lineare Partikeldimension“ t wurde mittels $\text{Cu K}\alpha$ -Strahlung in einer Seemann-Bohlin-Kamera mit fix verbundenerm Cauchois-Monochromator nach Jagodzinski und Wohlleben (4) bestimmt. Ob-

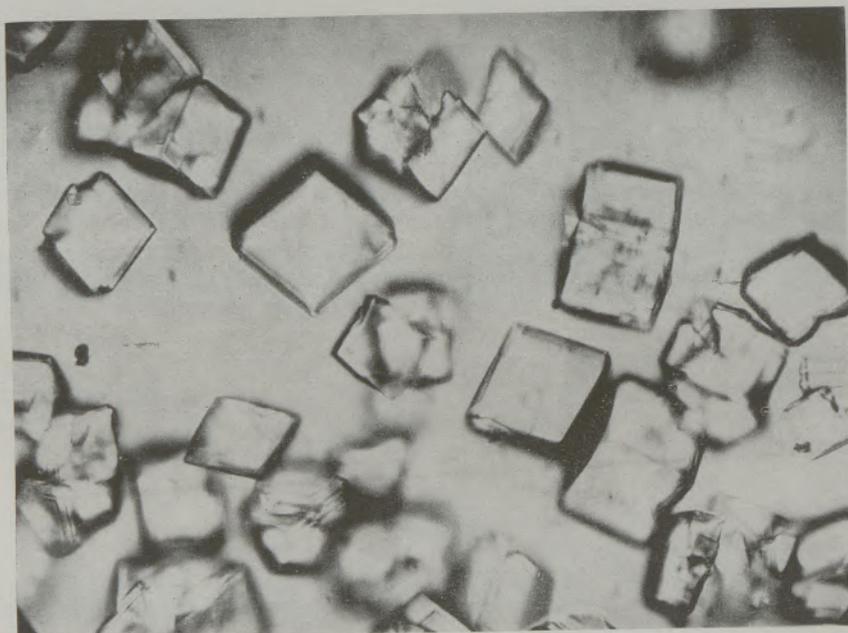


Abb. 1

Rhomboeder von hydrothermal hergestelltem Magnesit Ma (400 x)

dete Rhomboeder der Kantenlänge $a = (2,80 \pm 0,23) \cdot 10^{-3} \text{ cm}$ erkennen ließ. Der Brechungsindex ω lag etwas höher als 1,692, was mit dem Literaturwert (2) gut übereinstimmte. Das Pulverdiagramm zeigt nur die Linien des Magnesits. Sie führten für

*) Schocklitsch (3) gibt für einen Magnesit aus Jassing $a = 5,633 \text{ X.E.}$, $\alpha = 48^\circ 9'$.

wohl sich die Seemann-Bohlin-Methode für eine Teilchengrößenbestimmung wegen der schwierigen rechnerischen Erfassung der Absorption im Präparat schlecht eignet, gelangte man hier doch durch folgenden Umweg zum Ziel: Die Diagramme von Ma und Mb wurden unter vergleichbaren Bedingungen aufgenommen, Mb gepulvert, beiden Proben war Al-Pulver beigemischt. Da für ungefähr

gleiche Glanzwinkel im Diagramm das Ma die Halbwertsbreite B der Al- und der Ma-Linien innerhalb der Vermessungsfehler gleich war, konnte sie als Apparatur-Halbwertsbreite genommen werden. Bei $\Theta = 22,4^\circ$ betrug $B = 2,0$ mm, bei ungefähr demselben Θ war die Halbwertsbreite der Mb-Linie $B_1 = 2,8$ mm. t ist gegeben durch $t = k\lambda/b \cos \Theta$, wo $k \sim 1$ gesetzt werden kann, λ die Wellenlänge und $b = (B_1^2 - B^2)^{1/2}$ bedeutet (5). Auf diese Weise ergab sich $t \sim 1000$ X.E. Nimmt man an, daß dieser Wert ausschließlich der Partikelgröße zuzuschreiben ist, so bedeutet dies, im Vergleich zu den hydrothermalen Kristalliten, eine Unterteilung um einen Faktor 300.

Die Löslichkeitsbestimmungen an den genannten Proben erfolgten ohne weitere Rührung außer durch das durchperlende CO_2 -Gas, das vorher eine Waschflasche mit 20%iger KHCO_3 -Lösung passierte. Wegen der langen Versuchsdauern mußte auf eine Stabilisierung des Gasdrucks oder der Temperatur verzichtet werden. Letztere schwankte zwischen 19 und 23 $^\circ\text{C}$, betrug also im Mittel 21 $^\circ\text{C}$.

Die von Ferrari und Sessa (6) beobachtete geringe Auflösungs geschwindigkeit des Magnesit — sie unterscheidet sich in 8%iger HCl von der des gefällten CaCO_3 um einen Faktor 10^4 — wurde auch bei unseren Versuchen beobachtet.

Versuch A): Dieser noch laufende Versuch hat nach 800 Tagen erst eine $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ -Konzentration von $c = 4,7$ m Mol erreicht, gegenüber der Sättigungskonzentration für Gelmagnesit $c_s = 16,5$ m Mol (7) (8).

Versuch B): Für Mb wurde $c_s = 16,0$ m Mol gefunden.

Versuch C): Ein mit Ma vorgenommener Versuch zeigte eine merkwürdige Anomalie, die mitgeteilt sei, obwohl wir sie nicht reproduzieren konnten und eine Erklärung noch aussteht.

0,5 g Ma hatten nach 141 Tagen $c = 2,3$ m Mol ergeben. Da durch die wiederholten Probenahmen für die acidimetrische Gehaltsbestimmung

das Lösungsvolum bereits erschöpft war, wurde, um bei der Fortsetzung des Versuches Zeit zu ersparen, derselbe Bodenkörper gleich mit einer frisch bereiteten 2,2 m molaren $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ -Lösung angesetzt; da nach weitem 191 Tagen eine Konzentrationserhöhung nicht eingetreten war, wurde der Versuch abgebrochen und der Ballon dicht verschlossen beiseite gestellt. Bei einer neuerlichen Vornahme nach 389 Tagen war $c = 2,5$ m Mol geworden. Neuerliches Durchleiten von CO_2 durch 145 Tage gab keine Erhöhung von c .

Wollte man den letzteren Wert als c_s nehmen, so bestünde zwischen Ma und Mb eine Differenz der freien Gibbs'schen Energien, die durch $G_b - G_a = RT \ln L_b/L_a$ gegeben ist. Das Löslichkeitsprodukt L_a berechnet sich (etwa nach Gleichung 5 und 13 in (9)) zu $L_a = 1,62 \times 10^{-10}$, $L_b = 3,43 \times 10^{-8}$ (ebenda), somit $G_b - G_a = 1365 \times \log 212 = 3710$ cal. Dieser Wert überschreitet bei weitem die Differenzen von etwa 900 cal, die als Partikelgrößeneffekt auf die Löslichkeit von MgO und CaO beobachtet wurden, wenn diese Stoffe durch Erhitzen von $\text{Mg}(\text{OH})_2$ beziehungsweise CaCO_3 auf verschiedene Temperaturen hergestellt waren (10) (11) (12).

Zusammen mit dem bisherigen Ergebnis von Versuch A) bedeutet dies, daß es sich hier um kein erreichtes Lösungsgleichgewicht, sondern nur um eine Art Passivierungsphänomen durch Adsorption eines (vielleicht unter Mitwirkung der Glassubstanz) gebildeten, allenfalls kolloidalen Hydrolysenprodukts handeln kann. Hiefür spricht auch, daß die a. a. O. beschriebene Auslösungskinetik des Ma (13) durchaus mit einem $c_s = 16,5$ m Mol verträglich ist.

Abgesehen von der geschilderten Anomalie ist der Grund der langsamen Auflösung in dem Mangel an Gitterfehlern zu suchen, die bei der Temperatur der hydrothermalen Entstehung rasch eliminiert werden.

Herrn Dr. Clauss sind wir für die Durchführung der Synthese von Ma, Herrn Prof. H. Jagodzinski-Karlsruhe für die Pulveraufnahmen zu Dank verpflichtet, der Steirischen Magnesit-Industrie A.G. für die Beistellung von Mineralproben.

Zusammenfassung

Vom synthetisch (hydrothermal) hergestellten Magnesit unterscheidet sich der sogenannte Gelmagnesit durch seine beträchtlich höhere Auflösungs geschwindigkeit. Bei ersterem wurde nicht reproduzierbare Auflösungsanomalie, nach Art einer Passivierung,

beobachtet, deren Erklärung noch aussteht. Die rhomboedrischen Gitterkonstanten von reinem synthetischen Magnesit bei Zimmertemperatur waren $a_0 = 5,657 \pm 0,002$ X. E., $\alpha = 48^\circ 10'$. Die „lineare Teilchengröße“ des Gelmagnesits beträgt etwa 1000 X. E.

Summary

Synthetic hydrothermal magnesite and so called gel magnesite differ considerably in their rate of dissolution. The former showed in dissolving an irreproducible anomaly similar to passivation, the reasons for which were not clear. The lattice

constants of the pure synthetic magnesite at room temperature were $a_0 = 5,657 \pm 0,002$ X. U., $\alpha = 48^\circ 10'$. The „linear particle size“ of the gel magnesite is nearly 1000 X. U.

Résumé

La magnésite synthétique pure diffère considérablement, par sa vitesse de dissolution, de la magnésite naturelle (gelmagnésite). La première montrait une anomalie irréproductible de dissolution, une sorte de passivité, d'origine inconnue. Les constantes

de réseau de la magnésite synthétique pure à température ambiante étaient $a_0 = 5,657 \pm 0,002$ U. X., $a = 48^{\circ}10'$, la dimension linéaire des particules du gel environ 1000 U. X.

Literaturverzeichnis

1. Walter-Lévy, L., Ann. Chim [7] 11. 1927, 169.
2. Winchell, A. u. H., „Elements of Optical Mineralogy“ 1951, S. 109.
3. Schocklitsch, K., Z. Kr. A. 90. 1935. 433.
4. Jagodzinski, H., u. K. Wohlleben, Zeitschr. f. Elektrochem. 64 1960. 212.
5. Jensen, A. T., Kgl. Danske Vid. Selsk. Mat.-Fys. Meddel. 20. 1943. No. 8.
6. Ferrari, A., und L. Sessa, Gazz. chim. Ital. 67. 1937. 501.
7. Halla, F., u. F. Ritter, Zeitschr. f. physik. Chem. A. 175. 1935. 63
8. Yanat'ewa, O. K., Journ. allgem. Chem. USSR 25, 1955. 233.
9. Halla, F., Sedimentology 1. 1962, 191.
10. Giaque, W. F., Journ. Am. Chem. Soc. 71 1949, 3192.
11. Kennedy, G. C., Am. Journ. Sci. 254. 1956. 567.
12. Rao, C. N. R., S. R. Yogarashiman, u. M. P. Lewis, Canad. Journ. of Chem. 38. 1960. 2359.
13. Halla, F., Zeitschr. f. physik. Chem. N. F. 38. 1963. 110.