

DK 541.8 : 541.22 : 536.7 : 549.742.112 : 549.522.1 : 549.742.121  
DEC A 5261 d

## Löslichkeitskonstanten und Freie Bildungsenthalpien von Magnesit, Brucit und Dolomit, ein Beitrag zur Bestimmung thermodynamischer Konstanten

Von G. H o r n, Radenthein

*(Einleitung; über die Messung von heterogenen Ionengleichgewichten; Bestimmung der Löslichkeitskonstanten von Magnesit und Brucit; die Freie Bildungsenthalpie von Magnesit; Bestimmung der Löslichkeitskonstanten von Dolomit; Prädominanzdiagramme; Umrechnung stöchiometrischer Konstanten in thermodynamische Konstanten.)*

*(Introduction; determination of heterogenous ion-equilibria; determination of the solubility constants of magnesite and brucite; free formation enthalpies of magnesite; determination of the solubility constant of dolomite; predominance-diagrammes; transformation of stoichiometric constants into thermodynamic constants.)*

*(Introduction; a propos de la mesure des équilibres ioniques hétérogènes; détermination des constantes de solubilité de la giobertite de la brucite; enthalpie libre de formation de la giobertite; détermination des constantes de solubilité de la dolomie; diagramme de prédominance; conversion des constantes stoechiométriques en constantes thermodynamiques.)*

### Einleitung

Die Bestimmung der thermodynamischen Daten von Magnesit und Dolomit wird schon seit geraumer Zeit versucht, doch führten gewisse experimentelle Schwierigkeiten und das Fehlen theoretischer Grundlagen zu stark schwankenden und sich widersprechenden Aussagen. Dabei ist aber gerade eine Kenntnis genauer thermodynamischer Daten für die Praxis von Wichtigkeit, da diese die Grundlage zur Berechnung wichtiger Prozesse in der Industrie bilden. So kann man aus der Freien Bildungsenthalpie und ihrer Abhängigkeit von den Parametern Temperatur und Druck, Rückschlüsse über die Stabilität von Oxiden (1), (2), Sulfiden (3), Carbiden (4) und Nitriden (5) ziehen. Pourbaixdiagramme (6) und Prädominanzdiagramme (7) charakterisieren die Stabilitätsverhältnisse in wässriger Lösung, diese sind — gerade bei Magnesit und Dolomit — von Interesse bei der hydrothermalen oder sedimentären Mineralbildung (8) und in der Ozeanographie (9). Diese Diagramme finden auch bei der nassen Erzaufbereitung (10) und nicht zuletzt in der Korrosionskunde ein breites Anwendungsgebiet. Thermodynamische Daten werden auch zur Berechnung von Fluchtlinientafeln, die Aussagen über technische Gasgleichgewichte, (11), (12) maximale Ausbeuten und optimale Betriebsbedingungen ermöglichen, benötigt.

### Über die Messung von heterogenen Ionengleichgewichten

Die Bestimmung von Löslichkeitskonstanten basiert auf Gleichgewichtsuntersuchungen. Daher sind einige grundlegende Überlegungen darüber notwendig. Grundsätzlich müssen bei Gleichgewichtsuntersuchungen folgende Bedingungen (14) erfüllt sein:

1. Alle beteiligten Phasen müssen untereinander im Gleichgewicht stehen.

2. Alle im Gleichgewicht stehenden Phasen müssen genau charakterisiert sein; feste Phasen sind morphologisch und strukturell zu bestimmen. Die in der Gleichgewichtskonstante vorkommenden Größen müssen mit ausreichender Genauigkeit bestimmt werden.

3. Es muß gezeigt werden, daß die Gleichgewichtskonstante in einem möglichst großen Bereich unabhängig von der Konzentration der Reaktionspartner ist.

Der Nachweis, daß eine Gleichgewichtseinstellung erfolgt ist, kann auf mehrere Möglichkeiten erbracht werden (15). Man muß z. B. den Verlauf einer chemischen Reaktion so lange verfolgen, bis im System keine Änderung mehr erfolgt. An der Untersuchung mehrerer stationärer Zustände kann man prüfen, ob sich diese Zustände durch dieselbe Gleichgewichtskonstante beschreiben lassen.

Bei der Bestimmung der Löslichkeitskonstanten von  $MgCO_3$  und  $Mg(OH)_2$  wird die Gleichgewichtskonstante eines schwerlöslichen Metallsalzes mit basischem Anion untersucht. Es bilden sich bei der Auflösung also immer basische Anionen, die natürlich den  $p_H$ -Wert einer wässrigen Lösung bestimmen. Da nun der  $p_H$ -Wert einer Lösung sehr genau gemessen werden kann, hat man somit die Möglichkeit gegeben, den Ablauf einer Lösereaktion gut verfolgen zu können. Das Erreichen eines stationären Zustandes erkennt man an der Konstanz des  $p_H$ -wertes.

Bei der Untersuchung von Gleichgewichten ist es wesentlich, den Aktivitätskoeffizienten der auftretenden Ionen zu berücksichtigen. Die Konzentration kann der Aktivität mit guter Näherung nur in sehr verdünnten Lösungen gleichgesetzt werden. Überschreitet die Konzentration schwacher Elektrolyte 0,1 M, die mittelstarker 0,01 M und die starker 0,001 M, darf diese Näherung nicht mehr angewandt werden. In diesem Falle muß der Aktivitätskoeffizient

durch Näherungsformeln — wie zum Beispiel der Gleichung von Debye-Hückel — berechnet oder aber extra bestimmt werden. Eine Möglichkeit, diese Schwierigkeiten zu umgehen, ist aber auch die, den Aktivitätskoeffizienten konstant zu halten. Bronsted (16) bewies, daß bei hoher Neutralsalzionenkonzentration eine geringe Konzentrationsänderung praktisch keinen Einfluß auf den Aktivitätskoeffizienten hat. Bei einem Ionenmedium von  $I = 3 \text{ M}$  ( $\text{Na})\text{ClO}_4$  bleibt zum Beispiel der Aktivitätskoeffizient für zweiwertige Metallionen bis zu einer Maximalkonzentration von  $0,1 \text{ M}$  konstant (41). Zur Berechnung von Gleichgewichtskonstanten, die bei hoher Ionenstärke bestimmt werden, werden auf Grund des konstanten Aktivitätskoeffizienten die Konzentrationen verwendet. Diese Gleichgewichtskonstanten werden als stöchiometrische Konstanten  $K_c$  bezeichnet; sie beziehen sich auf die vorgelegte Ionenstärke  $I$ . Durch die Anwendung hoher, konstanter Ionenstärke wird der Aktivitätskoeffizient bis zu einem Konzentrationsbereich konstant gehalten, der eine genaue Bestimmung von Gleichgewichtskonstanten ermöglicht. Thermodynamische Konstanten  $K_a$  beziehen sich auf den hypothetischen Zustand einer unendlich verdünnten Lösung der Molarität 1. Stöchiometrische und thermodynamische Konstanten unterscheiden sich durch einen Faktor, der die Aktivitätskoeffizienten enthält:

$$K_a = K_c \cdot \pi f_i$$

Da bei den angeführten kleinen Konzentrationen Löslichkeitsmessungen praktisch nicht mehr durchgeführt werden können, bzw. Ergebnisse die bei hoher Ionenstärke erhalten werden, um ein Vielfaches genauer sind, werden sämtliche Versuche bei der Ionenstärke  $I = 3 \text{ M}$  durchgeführt. Als Inertsalz wird  $\text{NaClO}_4$  verwendet. Es bildet mit den zu untersuchenden Ionen keine Komplexe, hält den Aktivitätskoeffizienten des zu messenden Ions bis zu einer Konzentration von  $0,1 \text{ M}$  konstant und kann leicht präparativ hergestellt werden.

### Beschreibung der verwendeten Löseapparatur

Eine Löseapparatur, die die genaue Bestimmung von Gleichgewichtskonstanten ermöglicht, muß folgende Eigenschaften aufweisen:

1. Gute Durchmischung von Bodenkörper und Lösungsmittel muß gegeben sein, wobei aber keine Übersättigung auftreten darf.
2. Es muß möglich sein, den  $p_{\text{H}}$ -Wert der Lösung exakt zu bestimmen.
3. Die Apparatur muß mit einer beliebigen, kontrollierbaren Gasatmosphäre gefüllt werden können.
4. Der ununterbrochene Betrieb der Apparatur über mehrere Wochen muß möglichst wartungsfrei gesichert sein.
5. Der Verbrauch an zu untersuchender Substanz soll pro Lösungsversuch nicht über  $1 - 2 \text{ g}$  liegen.

M. Reinert (18) hat eine Löseapparatur entwickelt, die allen Anforderungen entspricht und die für alle Lösungsversuche verwendet wurde. (Abb. 1).

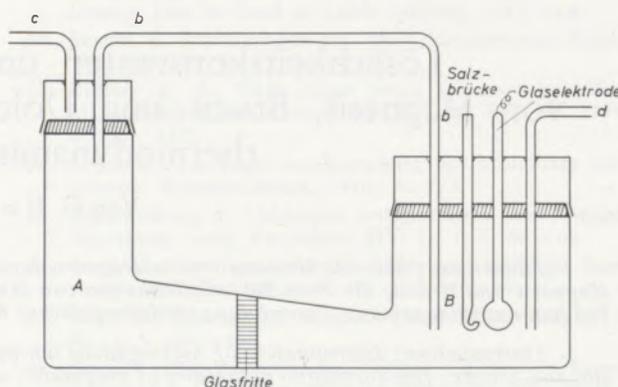


Abb. 1

Löseapparatur

Die Apparatur besteht aus zwei Zellen, die durch eine Glasfritte (G3) getrennt sind. In der einen Zelle, dem Suspensionsgefäß A, befindet sich der feste Bodenkörper. Die zweite Zelle ist die Meßzelle B. Beide Zellen sind mittels Schliffdeckeln verschließbar. Der Deckel der Meßzelle hat vier Schlicfaufsätze. In diese kommen folgende Einsätze: das Gaseinleitungsrohr d, der Heber b, das Ende einer „Wilhelm“-Salzbrücke (19) (Abb. 2) und die Glaselektrode. Der

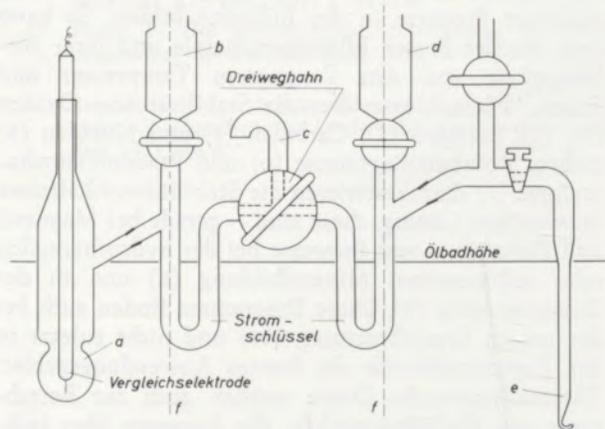


Abb. 2

- a) Gefäß, gefüllt mit  $0,01 \text{ M NaCl}$  und  $2,99 \text{ M NaClO}_4$
- b) Vorratsgefäß, gefüllt mit  $0,01 \text{ M NaCl}$  und  $2,99 \text{ M NaClO}_4$
- c) Öffnung zum Spülen der Salzbrücke und zum Erneuern der Diffusionsstelle
- d) Vorratsgefäß für  $3 \text{ M NaClO}_4$
- e) Stromschlüssel, gefüllt mit  $3 \text{ M NaClO}_4$
- f) Die außerhalb der strichlierten Linien sich befindlichen Teile sind um  $90^\circ$  nach vorne zu drehen

zweite Deckel hat zwei Schlicfaufsätze und zwar für den Heber b und das Gasentweichungsrohr c. Beide Zellen werden mit dem Lösungsmittel so beschickt, daß das Gaseinleitungsrohr, die Glaselektrode und das Ende der Salzbrücke eintauchen und der Flüssig-

keittspiegel in der Zelle A einige Zentimeter höher steht als in der Zelle B. Durch das Gaseinleitrohr wird ein schwacher Gasstrom über den Heber und das Gasentweichungsrohr durch die Apparatur geleitet. Durch den hydrostatischen Druck sinkt der Flüssigkeitsspiegel in A und steigt in B. Sobald in Zelle B der Heber b eintaucht, kann das eingeleitete Gas nicht mehr entweichen und pumpt nun solange die Flüssigkeit von Zelle B über den Heber nach A, bis der Heber nicht mehr eintaucht. Das Gas kann nun wieder normal durchströmen, bis das Flüssigkeitsniveau wieder über den Heber b ansteigt. Dieser Kreislauf erfolgt selbständig und kann beliebig lange erfolgen.

Die nötige Durchmischung des Bodenkörpers in Zelle A ist durch das Eintropfen der Flüssigkeit durch den Heber gegeben, dabei besteht aber nicht die Gefahr einer Übersättigung.

Die  $p_{\text{H}}$ -Messung erfolgt mittels der Kette  
Glaselektrode / Lösungsmittel / Salzbrücke / Referenzelektrode

und einem Röhrenvoltmeter.

#### Die Bestimmung der Löslichkeitskonstante $*K_{\text{psO}}$ von Magnesit

##### Definitionen

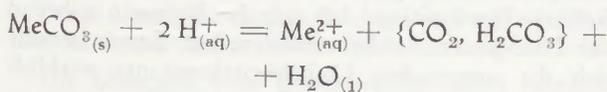
Die Karbonate der zweiwertigen Metalle können nach folgenden Reaktionen in Lösung gebracht werden:

1.



$$*K_{\text{psO}} = \frac{[\text{Me}^{2+}] \cdot p_{\text{CO}_2}}{[\text{H}^+]^2}$$

2.



$$*K_{\text{sO}} = \frac{[\text{Me}^{2+}] \cdot \{[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{CO}_3]\}}{[\text{H}^+]^2}$$

3.



$$*K_{\text{s1}} = \frac{[\text{Me}^{2+}] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}^+]}$$

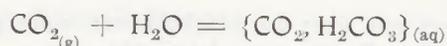
4.



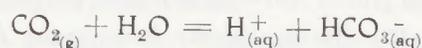
$$K_{\text{sO}} = [\text{Me}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]$$

Die verschiedenen Löslichkeitskonstanten stehen durch die Säurekonstanten des  $\text{CO}_2$  untereinander in Beziehung.

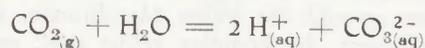
Durch Kombination mit den Säurekonstanten des  $\text{CO}_2$



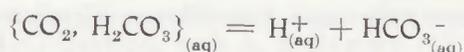
$$K_{\text{p12}} = \frac{[\{\text{CO}_2, \text{H}_2\text{CO}_3\}]}{p_{\text{CO}_2}}$$



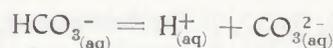
$$K_{\text{p1}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{p_{\text{CO}_2}}$$



$$K_{\text{p0}} = \frac{[\text{H}^+]^2 \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}{p_{\text{CO}_2}}$$



$$K_{\text{a1}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\{\text{CO}_2, \text{H}_2\text{CO}_3\}]}$$



$$K_{\text{a2}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

ergeben sich die Gleichungen:

$$*K_{\text{psO}} = *K_{\text{sO}} \cdot K_{\text{p1,2}}^{-1}$$

$$*K_{\text{psO}} = *K_{\text{s1}} \cdot K_{\text{p1}}^{-1}$$

$$*K_{\text{psO}} = K_{\text{sO}} \cdot K_{\text{p0}}^{-1}$$

$$*K_{\text{sO}} = *K_{\text{psO}} \cdot K_{\text{p1,2}}$$

$$*K_{\text{sO}} = *K_{\text{s1}} \cdot K_{\text{a1}}^{-1}$$

$$*K_{\text{sO}} = K_{\text{sO}} \cdot (K_{\text{a1}} \cdot K_{\text{a2}})^{-1}$$

$$*K_{\text{s1}} = *K_{\text{psO}} \cdot K_{\text{p1}}$$

$$*K_{\text{s1}} = *K_{\text{sO}} \cdot K_{\text{a1}}$$

$$*K_{\text{s1}} = K_{\text{sO}} \cdot K_{\text{a2}}^{-1}$$

$$K_{\text{sO}} = *K_{\text{psO}} \cdot K_{\text{p0}}$$

$$K_{\text{sO}} = *K_{\text{sO}} \cdot K_{\text{a1}} \cdot K_{\text{a2}}$$

$$K_{\text{sO}} = *K_{\text{s1}} \cdot K_{\text{a2}}$$

Aus diesen Gleichungen ist ohne weiteres ersichtlich, daß bei Kenntnis der Säurekonstanten des  $\text{CO}_2$  sich alle Löslichkeitskonstanten — sofern eine experimentell bestimmt wurde — berechnen lassen. Folgende Tabelle zeigt eine Übersicht über die angeführten Konstanten.

| exp. best. Konstante | anal. zu best. Größen  | bekannte Konstanten                             |
|----------------------|--|---|
| $*K_{\text{psO}}$    | $[\text{Me}^{2+}], [\text{H}^+], p_{\text{CO}_2}$                        | $K_{\text{p1,2}}, K_{\text{p1}}, K_{\text{p0}}$ |
| $*K_{\text{sO}}$     | $[\text{Me}^{2+}], [\text{H}^+], \{\text{CO}_2, \text{H}_2\text{CO}_3\}$ | $K_{\text{p1,2}}, K_{\text{a1}}, K_{\text{a2}}$ |
| $*K_{\text{s1}}$     | $[\text{Me}^{2+}], [\text{H}^+], [\text{HCO}_3^-]$                       | $K_{\text{p1}}, K_{\text{a1}}, K_{\text{a2}}$   |
| $K_{\text{sO}}$      | $[\text{Me}^{2+}], [\text{CO}_3^{2-}], [\text{H}^+]$                     | $K_{\text{p0}}, K_{\text{a1}}, K_{\text{a2}}$   |

Einiges nun über die Möglichkeiten einer genauen analytischen Bestimmung der Größen:

1.  $[H^+]$ : Die Wasserstoffionenkonzentration kann durch EMK-Messung mit genügender Genauigkeit und ohne allzu großen Aufwand bestimmt werden.

2.  $[Me^{2+}]$ : Die analytische Bestimmung der Metallionenkonzentrationen läßt sich ohne Schwierigkeiten komplexometrisch durchführen. Man bestimmt aber nicht die Konzentration  $b$  der freien Metallionen, sondern die Totalkonzentration  $B$ , das heißt, es werden sowohl die freien Metallionen, als auch die Metallionen, die komplex gelöst sind, analytisch erfaßt.

3.  $p_{CO_2}$ : Der  $CO_2$ -Gehalt eines Gases läßt sich ohne Schwierigkeiten feststellen.  $p_{CO_2}$  läßt sich also leicht mit Hilfe einer kontrollierten Gasphase festlegen.

4.  $\{CO_2, H_2CO_3\}$ : Die Konzentration der in Wasser gelösten Kohlensäure kann mit Hilfe einer Säure-Base-Titration bestimmt werden.

5.  $[CO_3^{2-}]$ ,  $[HCO_3^-]$ : Die Bestimmung dieser beiden Größen ist bei Anwesenheit von Metallionen und Hydroxokomplexen mit großen Schwierigkeiten verbunden.

Bei Betrachtung der angeführten Tabelle unter Beachtung der aufgezeigten analytischen Überlegungen ist es klar ersichtlich, daß die Bestimmung der Gleichgewichtskonstante  $*K_{p_{SO}}$  am leichtesten und genauesten durchgeführt werden kann.

### Einzelheiten zur Versuchsmethodik

#### Reagenzien und Geräte

##### Natriumperchlorat-Stammlösung:

wurde nach G. Biedermann (20) hergestellt. Dazu wurde  $Na_2CO_3$  p. A. (Merck) in  $HClO_4$  konz. p. A. (Merck) gelöst, die schwach saure Lösung zur Entfernung des  $CO_2$  aufgeköcht, einige Tage stehen gelassen, filtriert und mit  $NaOH$  p. A. (Merck) neutralisiert. Der Gehalt der Lösungen wurde gravimetrisch durch Eindampfen bestimmt.

##### Perchlorsäure:

$HClO_4$  konz. p. A. (Merck) wurde verdünnt. Die Titerstellung erfolgte gegen Borax und Kaliumjodat.

##### Komplexon:

Die Lösungen wurden durch Einwaage von Komplexon (Merck) hergestellt. Die Titerstellung erfolgte gegen Zinklösung. Zur Herstellung derselben wurde Zn p. A. (Merck) genau eingewogen und in  $HNO_3$  gelöst. Nach dem Lösen wurde das  $NO_2$  verkocht und die Lösung aufgefüllt.

##### Kohlendioxid:

$CO_2$  wurde aus Gasflaschen mit einer Reinheit von 99,9 % (Rest: Inertgas) entnommen und mittels zweier Waschflaschen mit 3 M  $NaClO_4$ -Lösung auf den Wasserdampfdruck der Versuchslösung gebracht.

Alle analytischen Arbeiten wurden in einem thermostatisierten Raum von  $25^\circ C \pm 0,2$  durchgeführt. Alle Meßgeräte waren geeicht und es wurde bidestilliertes Wasser verwendet. Sämtliche benutzten Reagenzien waren von analysereiner Qualität.

##### Präparat

$MgCO_3$  wurde nach G. Jantsch (21) hergestellt. Dazu wurde  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  und Harnstoff in Wasser gelöst und im Autoklaven unter  $CO_2$  Atmosphäre erhitzt. Der entstandene Niederschlag wird nach Waschen mit Wasser und Alkohol unter  $CO_2$  getrocknet.

Die Analyse von  $MgCO_3$  ergab folgende Werte:

|          | gefunden | berechnet |
|----------|----------|-----------|
| % MgO    | 47,86    | 47,82     |
| % $CO_2$ | 52,16    | 52,18     |

aus Glühverlust.

Von dem verwendeten Präparat wurde eine Debye-Scherrer-Aufnahme gemacht. Sämtliche dabei auftretenden Reflexe lassen sich dem  $MgCO_3$ -Gitter zuordnen. Nachdem mit dem Präparat drei Lösungsversuche durchgeführt wurden, wurde von dem im Überschuß vorhandenen Bodenkörper nochmals eine Röntgenaufnahme gemacht. Es zeigen sich die gleichen Reflexe. Das beweist, daß sich das Präparat während der Löseversuche nicht verändert hat. Somit bezieht sich die untersuchte Löslichkeitskonstante wirklich auf Magnesit.

Die Abb. 3 a und 3 b zeigen die Röntgenaufnahmen

a) vor dem Löseversuch

b) nach den Löseversuchen



Abb. 3 a



Abb. 3 b

Zur Beurteilung der Kristallgröße und der Kristallform wurde das Präparat mikroskopisch untersucht. Es zeigen sich nur ziemlich große, stark lichtbrechende Rhomboeder, wie sie von Magnesit bekannt sind.

Die Bestimmung der Oberflächengröße wurde in einer Apparatur nach B. E. T. durchgeführt. Es ergab sich folgender Wert:

$$\text{spezifische Oberfläche: } 6,1 \pm 0,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$$

Mit dem Präparat wurden Differenzial-Thermo-Analysen in  $\text{N}_2$  - und  $\text{CO}_2$  - Atmosphäre gemacht. Es ergab sich nur jeweils ein Peak mit der für Magnesit charakteristischen Zersetzungstemperatur.

Aus den angeführten Untersuchungsergebnissen läßt sich folgendes über die Eignung des Präparates zur Bestimmung einer Löslichkeitskonstante feststellen:

1. Das Präparat entspricht innerhalb der Fehlergrenzen der Formel  $\text{MgCO}_3$  und ist kristallographisch einheitlich.
2. Auf Grund der Teilchengröße und der spezifischen Oberfläche ist nicht anzunehmen, daß die Löslichkeit durch Teilchengrößeneffekte beeinträchtigt wird. Damit kann das Präparat als Magnesit bezeichnet und zur Bestimmung der Löslichkeitskonstante als geeignet betrachtet werden.

#### Löslichkeitsbestimmungen

Alle Löslichkeitsbestimmungen wurden mit der schon beschriebenen Apparatur durchgeführt. Es wurden Lösungen L folgender allgemeiner Zusammensetzung verwendet:

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= h \text{ M} \\ [\text{Na}^+] &= (3,000 - h) \text{ M} \\ [\text{ClO}_4^-] &= 3,000 \text{ M} \end{aligned}$$

Diese Lösungen wurden mit  $\text{MgCO}_3$  umgesetzt und der Reaktionsverlauf durch EMK-Messung verfolgt.

Die Lösungen S im Gleichgewicht haben folgende Zusammensetzung:

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= h \text{ M} \\ [\text{Mg}^{2+}] &= b \text{ M} \\ [\text{Mg}^{2+}]_{\text{tot}} &= b + [\text{MgHCO}_3^+] = B \text{ M} \\ \{[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{CO}_3]\} &= K_{p1,2} \cdot p_{\text{CO}_2} \text{ M} \\ [\text{HCO}_3^-] &= K_{p1} \cdot p_{\text{CO}_2} \cdot h^{-1} r \text{ M} \\ [\text{CO}_3^{2-}] &= K_{p0} \cdot p_{\text{CO}_2} \cdot h^{-2} = t \text{ M} \\ [\text{Na}^+] &= (3,000 + r + 2t - h - 2b) \text{ M} \end{aligned}$$

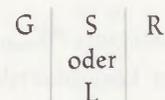
Die Auflösungs geschwindigkeit war ziemlich gering, das Gleichgewicht wurde erst nach ca. 4 - 5 Wochen erreicht. Wenn h über 3 - 4 Tage konstant blieb, wurde angenommen, daß sich das System im Gleichgewicht befindet. Diese Annahme ist berechtigt, da es sich bei einigen Versuchen zeigte, daß, wenn h über 3 Tage konstant blieb, auch ein weiteres längeres Warten - bis zu 14 Tagen - keine Änderung mehr brachte.

b kann nach der Gleichung

$$b = 1/2 (H - h + r) + t$$

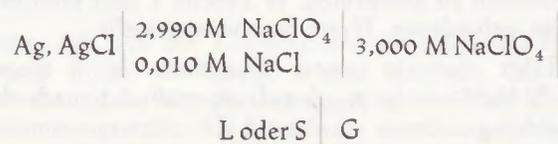
berechnet werden. Es zeigte sich, daß h und t im untersuchten  $p_{\text{H}}$ -Bereich für die Berechnung von b vernachlässigt werden können.

Zur Bestimmung der Wasserstoffionen-Konzentration der Lösungen S und L wurde folgende Zelle benutzt:



G bedeutet Glaselektrode. Es wurden Metrohm- (Type U) und Radiometer (Type G 2025 B) Glaselektroden verwendet.

R ist die Referenzelektrode. Verwendet wurde eine Ag, AgCl-Elektrode nach A. S. Brown (22). Diese Elektrode war über eine „Wilhelm“-Salzbrücke (19) mit der Lösung L oder S in Verbindung. Es ergibt sich daher folgende Meßkette:



Die EMK dieser Kette entspricht für  $[\text{H}^+] \leq 0,6 \text{ M}$  bei  $25^\circ\text{C}$  der Gleichung (17):

$$E = E_0 + 59,16 \log [\text{H}^+] - 16,7 [\text{H}^+]$$

$E_0$  läßt sich durch Eichen mit Lösungen L bestimmen. Gemessen wurde die EMK mit einem Radiometer-Kompensator PHM 4 mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,2 \text{ mV}$ .

Da die Gasphase am Löslichkeitsgleichgewicht beteiligt ist, ist die Kenntnis ihrer genauen Zusammensetzung von Wichtigkeit. Der Gesamtgasdruck P über der Flüssigkeit setzt sich aus

$$P = p_{\text{CO}_2} + p_{\text{H}_2\text{O}} + p_{\text{Inert}} \quad (25^\circ\text{C}, I = 3,00 \text{ M})$$

zusammen. Dabei ist

$$\begin{aligned} p_{\text{CO}_2} &= \text{Partialdruck von CO}_2 \\ p_{\text{H}_2\text{O}} &= \text{Partialdruck von Wasser} \\ p_{\text{Inert}} &= \text{Partialdruck des Inertgases} \end{aligned}$$

Zu den einzelnen Komponenten:

Gesamtdruck P

Der in der Apparatur herrschende Gesamtdruck entspricht dem herrschenden Atmosphärendruck. Dieser wird auf einem Präzisionsbarometer abgelesen.

Wasserdampfdruck  $p_{\text{H}_2\text{O}}$

Der Wasserdampfdruck über einer  $3,00 \text{ M NaClO}_4$ -Lösung beträgt  $21,0 \text{ Torr}$  (23) bei  $25^\circ\text{C}$ .

Inertgaspartialdruck  $p_{\text{Inert}}$

Dieser ergibt sich bei meinen Versuchen nur durch die Verunreinigung des verwendeten Kohlendioxides

und kann ohne Beeinträchtigung der Genauigkeit vernachlässigt werden.

Kohlendioxidpartialdruck

Wenn vom herrschenden Gesamtdruck der Wasserdampfdruck, also 21,0 Torr abgezogen werden, erhält man den Kohlendioxidpartialdruck.

Ergebnisse

Die Löslichkeitskonstante  $*K_{psO}$

Zur Bestimmung der Löslichkeitskonstante  $*K_{psO}$

$$*K_{psO} = [Mg^{2+}] \cdot p_{CO_2} \cdot [H^+]^{-2}$$

nach der Gleichung



wurden 15 Lösungsversuche durchgeführt. Dabei wurde H zwischen 0,004 M und 0,2 M variiert, um die Konstanz von  $*K_{psO}$  über einen möglichst großen  $p_{H-}$ -Bereich zu überprüfen. In Tabelle 1 sind sämtliche dabei gefundenen Werte zusammengestellt.

Trägt man in einem Diagramm  $\lg h$  gegen  $\frac{1}{2}(\lg Me^{2+} + \lg p_{CO_2})$  auf, so muß sich nach der Gleichung

$$\lg *K_{psO} = \lg [Me^{2+}] + \lg p_{CO_2} - 2 \lg h$$

wenn  $\lg *K_{psO}$  wirklich konstant ist, eine Gerade ergeben. Diese Gerade muß außerdem unter  $45^\circ C$  verlaufen. Abb. 4 zeigt die Geraden, die man erhält, wenn man

$$\lg [Me^{2+}] = \lg b$$

und

$$\lg [Me^{2+}] = \lg B$$

gegen  $\lg h$  aufträgt. Es ist deutlich zu ersehen, daß sich zwar in beiden Fällen eine Gerade ergibt, daß aber nur die Gerade unter Verwendung von  $\lg b$  die Steigung 1 hat. Diese Erscheinung beweist das Auftreten eines Komplexes.

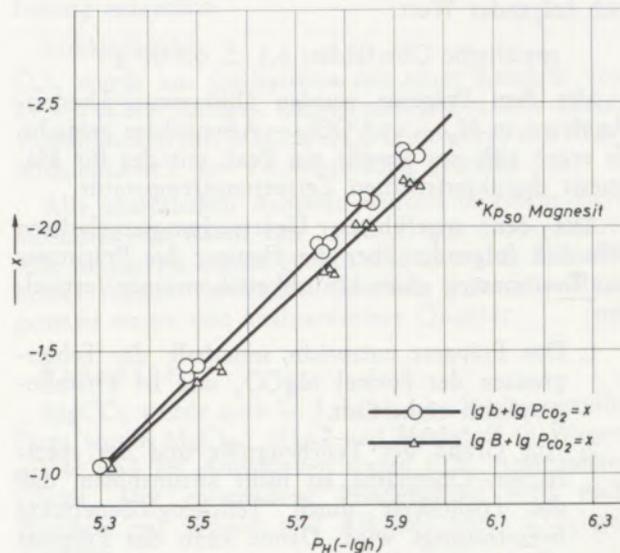


Abb. 4

Unter Verwendung der berechneten Menge b erhält man als Mittelwert aller Bestimmungen für  $\lg *K_{psO} = 9,58$  mit einem mittleren quadratischen Fehler von  $s = 0,006$ . Da aber die Lösungsgeschwindigkeit gering war, ist es richtiger, die dadurch bedingten möglichen Fehler durch die Angabe der beobachteten Maximalabweichung der Einzelmessung

Tabelle 1

| H<br>m M | -lg h             | pCO <sub>2</sub>    | -lg pCO <sub>2</sub> | b<br>m M | B<br>m M | -lg b   | -lg B  | lg *K <sub>psO</sub><br>aus b | lg *K <sub>psO</sub><br>aus B |
|----------|-------------------|---------------------|----------------------|----------|----------|---------|--------|-------------------------------|-------------------------------|
| 200,00   | 5,31 <sub>9</sub> | 0,9185 <sub>5</sub> | 0,03695              | 100,09   | 101,80   | 0,99961 | 0,9932 | 9,60                          | 9,61                          |
| 199,40   | 5,29 <sub>7</sub> | 0,9119 <sub>7</sub> | 0,04002              | 102,15   | 101,30   | 0,99076 | 0,9944 | 9,56                          | 9,56                          |
| 199,40   | 5,30 <sub>6</sub> | 0,9144 <sub>7</sub> | 0,03883              | 100,75   | 100,60   | 0,99697 | 0,9974 | 9,57                          | 9,58                          |
| 80,00    | 5,49 <sub>4</sub> | 0,9164 <sub>5</sub> | 0,03789              | 41,36    | 44,88    | 1,38339 | 1,3481 | 9,57                          | 9,60                          |
| 80,00    | 5,53 <sub>5</sub> | 0,9005 <sub>3</sub> | 0,04550              | 41,47    | 44,17    | 1,38225 | 1,3648 | 9,64                          | 9,66                          |
| 80,00    | 5,48 <sub>3</sub> | 0,9144 <sub>7</sub> | 0,03883              | 41,33    | 44,79    | 1,38373 | 1,3586 | 9,54                          | 9,57                          |
| 22,85    | 5,75 <sub>4</sub> | 0,9190 <sub>8</sub> | 0,03666              | 13,06    | 15,18    | 1,88403 | 1,8187 | 9,59                          | 9,65                          |
| 22,85    | 5,74 <sub>6</sub> | 0,9125 <sub>0</sub> | 0,03977              | 13,15    | 15,24    | 1,88107 | 1,8172 | 9,57                          | 9,64                          |
| 22,85    | 5,75 <sub>0</sub> | 0,9164 <sub>5</sub> | 0,03789              | 13,39    | 15,49    | 1,87046 | 1,8034 | 9,59                          | 9,66                          |
| 12,06    | 5,82 <sub>2</sub> | 0,9107 <sub>9</sub> | 0,04059              | 8,38     | 10,09    | 2,07676 | 1,9961 | 9,53                          | 9,61                          |
| 12,06    | 5,86 <sub>6</sub> | 0,9243 <sub>4</sub> | 0,03417              | 8,81     | 10,82    | 2,05502 | 1,9658 | 9,64                          | 9,73                          |
| 12,06    | 5,84 <sub>5</sub> | 0,9243 <sub>4</sub> | 0,03417              | 8,59     | 10,44    | 2,06535 | 1,9798 | 9,59                          | 9,68                          |
| 3,82     | 5,92 <sub>0</sub> | 0,9190 <sub>8</sub> | 0,03666              | 5,56     | 6,75     | 2,25477 | 2,1708 | 9,55                          | 9,63                          |
| 3,82     | 5,93 <sub>7</sub> | 0,9125 <sub>0</sub> | 0,03977              | 5,68     | 6,93     | 2,24561 | 2,1591 | 9,59                          | 9,68                          |
| 3,82     | 5,93 <sub>0</sub> | 0,9190 <sub>8</sub> | 0,03666              | 5,62     | 6,82     | 2,25141 | 2,1637 | 9,57                          | 9,66                          |

Tabelle 2

| H<br>(m M) | B - b<br>· 10 <sup>-3</sup><br>M | -lg (B - b) | b · 10 <sup>-3</sup><br>M | r<br>M            | b · r · 10 <sup>-5</sup><br>M | -lg (b · r) | β (Mg HCO <sub>3</sub> <sup>+</sup> ) <sup>a</sup> | lg β (Mg HCO <sub>3</sub> <sup>+</sup> ) <sup>a</sup> |
|------------|----------------------------------|-------------|---------------------------|-------------------|-------------------------------|-------------|--|---|
| 80,00      | 3,52                             | 2,607       | 41,3 <sub>5</sub>         | 2,69 <sub>3</sub> | 11,1 <sub>4</sub>             | 3,954       | 31,60  | 1,50 <sub>0</sub>                                     |
| 80,00      | 3,70                             | 2,432       | 41,4 <sub>7</sub>         | 2,94 <sub>6</sub> | 12,1 <sub>8</sub>             | 3,916       | 30,50  | 1,48 <sub>4</sub>                                     |
| 80,00      | 3,46                             | 2,461       | 41,3 <sub>3</sub>         | 2,60 <sub>1</sub> | 11,0 <sub>0</sub>             | 3,958       | 31,50  | 1,49 <sub>8</sub>                                     |
| 22,85      | 2,12                             | 2,674       | 13,1 <sub>3</sub>         | 4,98 <sub>3</sub> | 6,52 <sub>6</sub>             | 4,186       | 32,49  | 1,51 <sub>2</sub>                                     |
| 22,85      | 2,09                             | 2,680       | 13,1 <sub>5</sub>         | 5,35 <sub>0</sub> | 7,02 <sub>3</sub>             | 4,154       | 29,79  | 1,47 <sub>4</sub>                                     |
| 22,85      | 2,10                             | 2,678       | 13,3 <sub>9</sub>         | 5,37 <sub>8</sub> | 7,20 <sub>2</sub>             | 4,143       | 29,18  | 1,46 <sub>5</sub>                                     |
| 12,06      | 1,71                             | 2,767       | 8,38 <sub>4</sub>         | 5,89 <sub>4</sub> | 4,93 <sub>5</sub>             | 4,307       | 34,62  | 1,53 <sub>9</sub>                                     |
| 12,06      | 2,01                             | 2,697       | 8,81 <sub>2</sub>         | 6,48 <sub>4</sub> | 5,71 <sub>2</sub>             | 4,243       | 35,18  | 1,54 <sub>8</sub>                                     |
| 12,06      | 1,85                             | 2,733       | 8,59 <sub>0</sub>         | 6,76 <sub>2</sub> | 5,79 <sub>8</sub>             | 4,237       | 31,95  | 1,50 <sub>4</sub>                                     |
| 3,82       | 1,19                             | 2,924       | 5,56 <sub>3</sub>         | 7,30 <sub>2</sub> | 4,05 <sub>9</sub>             | 4,392       | 29,32  | 1,46 <sub>7</sub>                                     |
| 3,82       | 1,25                             | 2,903       | 5,68 <sub>1</sub>         | 7,53 <sub>8</sub> | 4,28 <sub>1</sub>             | 4,368       | 29,20  | 1,46 <sub>5</sub>                                     |
| 3,82       | 1,20                             | 2,921       | 5,62 <sub>3</sub>         | 8,14 <sub>0</sub> | 4,56 <sub>1</sub>             | 4,341       | 26,40  | 1,42 <sub>2</sub>                                     |

gen als Fehlergrenze zu berücksichtigen. Man erhält daher für

$$\lg^* K_{psO} = 9,58 \pm 0,06 \quad (25^\circ \text{C}, I = 3 \text{ M (Na)ClO}_4)$$

Die Komplexkonstante  $\beta$  (MgHCO<sub>3</sub><sup>+</sup>)

Wie aus Tabelle 1 zu ersehen ist, entspricht die berechnete Menge b ab H = 0,080 M nicht mehr der analytisch gefundenen Menge B. Diese Differenz kann durch das Auftreten eines Komplexes erklärt werden. Es wird angenommen, daß ein Komplex mit der Formel MgHCO<sub>3</sub><sup>+</sup> - dieser ist in der Literatur (25) auch schon beschrieben worden - auftritt. Diese Annahme wird folgendermaßen begründet:

Aus der Magnesiumionenbilanz

$$B = b + [\text{MgHCO}_3^+]$$

und dem Massenwirkungsgesetz für den Komplex

$$\beta (\text{MgHCO}_3^+) = \frac{[\text{MgHCO}_3^+]}{[\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{HCO}_3^-]}$$

läßt sich die Komplexkonstante aus berechneten und analytisch gefundenen Werten errechnen:

$$\beta (\text{MgHCO}_3^+) = \frac{B - b}{b \cdot r}$$

Trägt man nun in einem Diagramm  $\lg (B - b)$  gegen  $\lg (b \cdot r)$  auf, so muß sich, wenn nur der postulierte Komplex MgHCO<sub>3</sub><sup>+</sup> vorliegt, nach der Gleichung

$$\lg \beta (\text{MgHCO}_3^+) = \lg (B - b) - \lg (b \cdot r)$$

eine, unter 45° geneigte Gerade ergeben.

Abb. 5 zeigt diese Gerade. Die Steigung dieser Geraden beträgt nach der Ausgleichsrechnung  $a = 0,974$ , sie liegt also durchaus innerhalb der Fehler-toleranz. Damit erweist sich die Annahme eines Komplexes MgHCO<sub>3</sub><sup>+</sup> als gerechtfertigt. Zu bemerken

wäre, daß sich der Komplex erst ab einem p<sub>H</sub>-Wert > 5,3 bildet. In Tabelle 2 sind sämtliche, für die Berechnung der Komplexkonstante verwendeten Werte zusammengestellt. Als Mittelwert sämtlicher Messungen ergibt sich für  $\lg \beta (\text{MgHCO}_3^+) = 1,49 \pm 0,01$  unter Verwendung des mittleren quadratischen Fehlers. Da aber bei der Berechnung der Komplexkonstante die Differenz zweier relativ großer Zahlen eingeht und außerdem Komplexkonstanten möglichst in homogenem Medium untersucht werden sollen, ist es richtiger, die Maximalabweichung der Einzelmessungen als Fehlergrenze anzugeben. Daher ergibt sich für

$$\lg \beta (\text{MgHCO}_3^+) = 1,49 \pm 0,07 \\ (25^\circ \text{C}, I = 3 \text{ M (Na)ClO}_4)$$

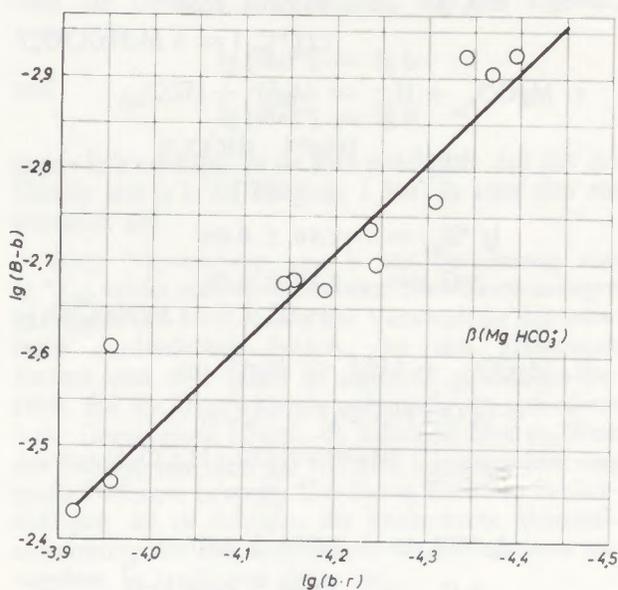


Abb. 5

Weitere Löslichkeitskonstanten und Freie Reaktionsenthalpien

Die Freie Reaktionsenthalpie  $\Delta G$  steht mit der Gleichgewichtskonstante  $K$  einer Reaktion durch die Gleichung

$$\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln K$$

in Verbindung. Durch Umrechnen des natürlichen auf den Briggs'schen Logarithmus und Berücksichtigung der Werte für den Standardzustand ergibt sich

$$\Delta G^0 = -1,364 \cdot \lg K$$

Damit errechnet sich für die Reaktion

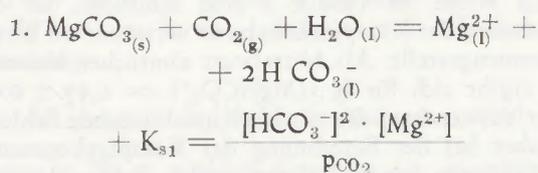


die Freie Reaktionsenthalpie

$$\Delta G = -13,07 \pm 0,08 \text{ kcal} \quad (25^\circ, I = 3 \text{ M})$$

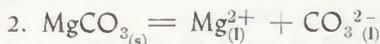
Durch Kombination von  $*K_{ps0}$  mit den Konstanten der Kohlensäure (24) und der Löslichkeitskonstanten untereinander werden folgende Gleichgewichtskonstanten erhalten.

Die Freien Reaktionsenthalpien errechnen sich nach der angeführten Gleichung.



$$\lg K_{s1} = -6,46 \pm 0,06$$

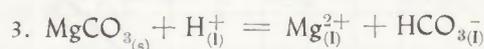
$$\Delta G = 8,81 \pm 0,08 \text{ kcal} \quad (25^\circ \text{C}, I = 3 \text{ M (Na)ClO}_4)$$



$$K_{s0} = [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]$$

$$\lg K_{s0} = -8,07 \pm 0,06$$

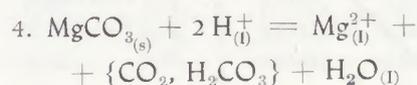
$$\Delta G = 11,01 \pm 0,08 \text{ kcal} \quad (25^\circ \text{C}, I = 3 \text{ M (Na)ClO}_4)$$



$$*K_{s1} = \frac{[\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}^+]}$$

$$\lg *K_{s1} = 1,56 \pm 0,06$$

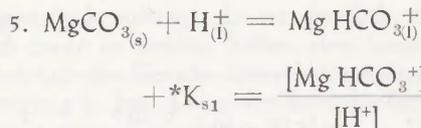
$$\Delta G = -2,13 \pm 0,08 \text{ kcal} \quad (25^\circ \text{C}, I = 3 \text{ M (Na)ClO}_4)$$



$$*K_{s0} = \frac{[\text{Mg}^{2+}] \cdot \{[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{CO}_3]\}}{[\text{H}^+]^2}$$

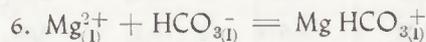
$$\lg *K_{s0} = 10,77 \pm 0,07$$

$$\Delta G = -14,69 \pm 0,09 \text{ kcal} \quad (25^\circ \text{C}, I = 3 \text{ M (Na)ClO}_4)$$



$$\lg + *K_{s1} = 3,05 \pm 0,07$$

$$\Delta G = -4,16 \pm 0,09 \text{ kcal} \quad (25^\circ \text{C}, I = 3 \text{ M (Na)ClO}_4)$$



$$\Delta G = -2,03 \pm 0,08 \text{ kcal} \quad (25^\circ \text{C}, I = 3 \text{ M (Na)ClO}_4)$$

### Bestimmung der Löslichkeitskonstante $*K_{s0}$ von $\text{Mg}(\text{OH})_2$

#### Das Präparat

Für die Lösungsversuche wurde gefälltes  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  verwendet.

Die analytische Bestimmung von  $\text{MgO}$  und des Glühverlustes ergab folgende Werte:

|                | gefunden | berechnet |
|----------------|----------|-----------|
| % $\text{MgO}$ | 69,20    | 69,11     |
| % Glühverlust  | 30,82    | 30,89     |

Zur Kontrolle der Struktur wurde von dem Präparat eine Debye-Scherrer-Aufnahme gemacht. Sämtliche sich zeigende Reflexe können dem  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -Gitter zugeordnet werden. Der Bodenkörper, der nach drei Löseversuchen zurückblieb, wurde wieder röntgenographisch untersucht. Auch hier zeigen sich dieselben Reflexe.

Das zeigt, daß der Bodenkörper während der Löseversuche keinerlei Umwandlungsreaktionen unterworfen war. Die Abb. 6 a und 6 b zeigen die Debye-Aufnahmen des Bodenkörpers

- vor dem Löseversuch und
- nach dem Löseversuch

Bei der mikroskopischen Untersuchung zeigte es sich, daß das Präparat keine einwandfreien Kristalle enthält. Es sind zwar größere Teile vorhanden, doch setzen diese sich wieder aus kleineren zusammen. Die Teilchengröße dürfte bei ca.  $1 \mu$  liegen. Daß das Präparat nicht gut kristallisiert ist, ist bei einem durch Fällung erhaltenem Hydroxid nicht verwunderlich.

Die Bestimmung der Oberflächengröße wurde in einer Apparatur nach B. E. T. durchgeführt. Es wurde folgender Wert festgestellt:

$$\text{spezifische Oberfläche: } 14,7 \pm 0,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$$

Das Präparat entspricht der Formel  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  mit einer Abweichung von  $\pm 1$  Promille relativ. Die Röntgenaufnahme zeigt nur  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -Reflexe. Fraktionierte Löseversuche ergeben keinen Gang in der Löslichkeitskonstante. Das Präparat erscheint deshalb zur Bestimmung der Löslichkeitskonstante geeignet, obwohl das Präparat nicht grobkristallin ist.



Abb. 6 a



Abb. 6 b

### Löslichkeitsbestimmungen

Alle Löslichkeitsbestimmungen wurden mit der schon beschriebenen Apparatur durchgeführt. Es wurden Lösungen L mit folgender Zusammensetzung verwendet:

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= H \text{ M} \\ [\text{Na}^+] &= (3,000-H) \text{ M} \\ [\text{ClO}_4^-] &= 3,000 \text{ M} \end{aligned}$$

Diese Lösungen wurden mit  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  umgesetzt und der Reaktionsverlauf durch EMK-Messung verfolgt. Die Lösungen S im Gleichgewicht haben folgende Zusammensetzung:

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= h \text{ M} \\ [\text{Mg}^{2+}] &= b \text{ M} \\ [\text{Mg}^{2+}]_{\text{tot}} &= b + [\text{MgOH}^+] = B \text{ M} \\ [\text{OH}^-] &= \frac{K_w}{h} \end{aligned}$$

$K_w$  ist das Ionenprodukt des Wassers (25) bei  $I = 3 \text{ M NaClO}_4$

$$K_w = 10^{-14,22} \quad (25^\circ\text{C}, I = 3 \text{ M})$$

Bei den Löseversuchen wurde das Gleichgewicht nach 3 bis 7 Tagen — je nach Säurekonzentration — erreicht. Zum sicheren Erreichen des Gleichgewichtszustandes wurde eine Konstanz von  $h$  über mindestens 24 Stunden abgewartet.  $b$  kann nach der Gleichung

$$b = H - h + [\text{OH}^-] - B$$

berechnet werden. Für diese Berechnung kann  $h$  und  $[\text{OH}^-]$  im untersuchten  $p_{\text{H}}$ -Wert vernachlässigt werden.

Die Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration wurde wie oben geschildert, durchgeführt.

### Gasatmosphäre

Da die Gasphase an der Gleichgewichtsreaktion nicht beteiligt ist, dient das Gas hier nur zum Umpumpen und zur Durchmischung der Flüssigkeit in der Löseapparatur. Selbstverständlich muß dafür ein Inertgas genommen werden, es dürfen zwischen Gas

und flüssiger Phase keine Reaktionen möglich sein. Es wurde Reinststickstoff verwendet.

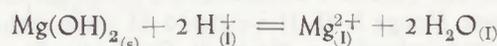
### Ergebnisse

Die Löslichkeitskonstante  $*K_{s0}$

Zur Bestimmung der Löslichkeitskonstante  $*K_{s0}$

$$*K_{s0} = [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{H}^+]^{-2}$$

nach der Gleichung



wurden 15 Löseversuche durchgeführt. Dabei wurde  $H$  zwischen  $0,004 \text{ M}$  und  $0,2 \text{ M}$  variiert, um eine Kontrolle von  $*K_{s0}$  über einen möglichst großen  $p_{\text{H}}$ -Bereich zu ermöglichen. In Tabelle 3 sind sämtliche experimentell ermittelten Werte zusammengestellt.

Trägt man in einem Diagramm  $\lg h$  gegen  $\lg [\text{Me}^{2+}]$  auf, so muß sich nach der Gleichung

$$\lg *K_{s0} = \lg [\text{Me}^{2+}] - 2 \lg h$$

eine Gerade mit der Steigung 1 ergeben. In Abb. 7 sind die Geraden eingezeichnet, die sich ergeben, wenn man

$$\lg [\text{Me}^{2+}] = \lg b$$

und

$$\lg [\text{Me}^{2+}] = \lg B$$

gegen  $\lg h$  aufträgt. Es ist klar ersichtlich, daß nur die Gerade mit  $\lg b$  die Steigung 1 hat. Es tritt also ein Komplex auf.

Unter Verwendung von  $b$  zur Berechnung von  $\lg *K_{s0}$  erhält man als Mittelwert aller Bestimmungen  $\lg *K_{s0} = 16,58 \pm 0,006$  bei Verwendung des mittleren quadratischen Fehlers. Bei den Messungen kommt man aber schon in einen so alkalischen Bereich, daß die Glaselektrode nicht mehr die geforderte hohe Genauigkeit besitzt, da zwischen dem  $p_{\text{H}}$ -Wert der Eichung und dem  $p_{\text{H}}$ -Wert im Gleichgewicht eine große Differenz herrscht. Um diesen Fehler zu berücksichtigen, ist es richtiger, die beobachtete Maximalabweichung der Einzelmessungen als Fehlergrenze anzugeben. Es ergibt sich daher für

$$\lg *K_{s0} = 16,58 \pm 0,06 \quad (25^\circ\text{C}, I = 3 \text{ M (Na)ClO}_4)$$

Tabelle 3

| H<br>m M | -lg h             | B<br>m M | -lg B  | b<br>m M | -lg b  | lg * K <sub>sO</sub> aus B | lg * K <sub>sO</sub> aus b |
|----------|-------------------|----------|--------|----------|--------|----------------------------|----------------------------|
| 200,00   | 8,75 <sub>3</sub> | 97,90    | 1,0092 | 102,10   | 0,9910 | 16,50                      | 16,52                      |
| 200,00   | 8,78 <sub>5</sub> | 99,20    | 1,0035 | 100,80   | 0,9965 | 16,57                      | 16,57                      |
| 200,00   | 8,78 <sub>1</sub> | 100,01   | 1,0000 | 99,99    | 1,0000 | 16,56                      | 16,56                      |
| 80,00    | 9,00 <sub>0</sub> | 42,90    | 1,3676 | 37,11    | 1,4305 | 16,63                      | 16,57                      |
| 80,00    | 9,00 <sub>5</sub> | 43,07    | 1,3659 | 36,93    | 1,4326 | 16,64                      | 16,58                      |
| 80,00    | 9,00 <sub>3</sub> | 43,06    | 1,3614 | 36,94    | 1,4451 | 16,66                      | 16,56                      |
| 22,86    | 9,30 <sub>5</sub> | 13,00    | 1,8861 | 9,86     | 2,0062 | 16,72                      | 16,60                      |
| 22,86    | 9,31 <sub>3</sub> | 13,29    | 1,8766 | 9,57     | 2,0191 | 16,75                      | 16,61                      |
| 22,86    | 9,31 <sub>0</sub> | 13,20    | 1,8760 | 9,66     | 2,0152 | 16,84                      | 16,61                      |
| 10,01    | 9,49 <sub>8</sub> | 6,23     | 2,2055 | 3,78     | 2,4221 | 16,79                      | 16,57                      |
| 10,01    | 9,50 <sub>2</sub> | 6,23     | 2,2054 | 3,78     | 2,4223 | 16,80                      | 16,58                      |
| 10,01    | 9,50 <sub>0</sub> | 6,23     | 2,2054 | 3,78     | 2,4222 | 16,80                      | 16,58                      |
| 4,00     | 9,74 <sub>8</sub> | 2,80     | 2,5528 | 1,20     | 2,9208 | 16,94                      | 16,58                      |
| 4,00     | 9,71 <sub>9</sub> | 2,62     | 2,5817 | 1,38     | 2,8600 | 16,86                      | 19,59                      |
| 4,00     | 9,72 <sub>1</sub> | 2,63     | 2,5792 | 1,37     | 2,8802 | 16,86                      | 16,56                      |

Die Komplexkonstante K<sub>1,1</sub>

Wie aus Tabelle 3 ersichtlich ist, entspricht die berechnete Menge b ab H = 0,080 M nicht mehr der analytisch gefundenen Menge B. Durch die Annahme eines Komplexes der Formel MgOH<sup>+</sup> kann dieser Unterschied erklärt werden.

Aus der Magnesiumionenbilanz

$$B = b + [MgOH^+]$$

und dem Massenwirkungsgesetz für den Komplex

$$K_{1,1} = \frac{[MgOH^+]}{b \cdot [OH^-]}$$

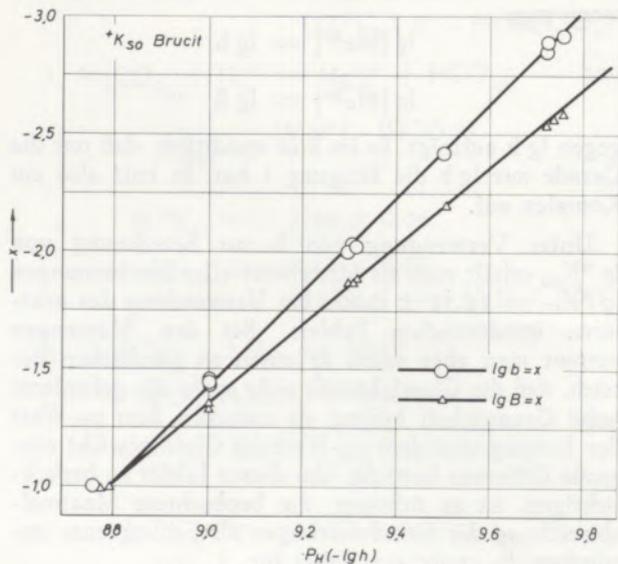


Abb. 7

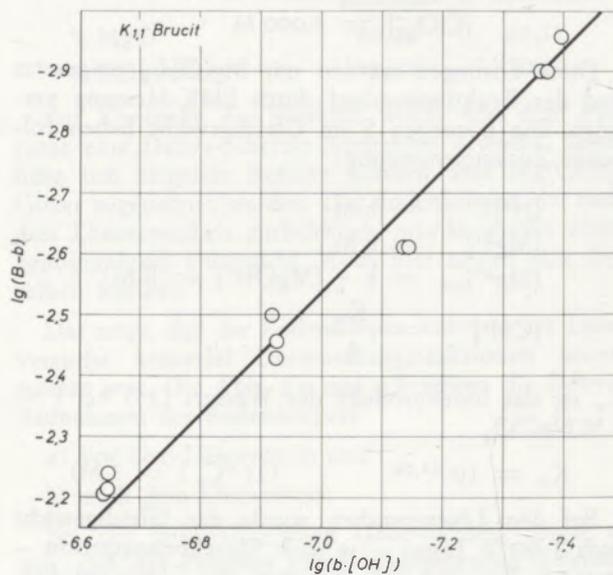


Abb. 8

kann die Komplexkonstante aus berechneten und analytisch ermittelten Werten berechnet werden:

$$K_{1,1} = \frac{B - b}{b \cdot [OH^-]}$$

Trägt man in einem Diagramm lg (B - b) gegen lg (b · [OH<sup>-</sup>]) auf, so muß sich, wenn die Annahme, daß nur der Komplex MgOH<sup>+</sup> vorliegt, nach der Gleichung

$$\lg K_{1,1} = \lg (B - b) - \lg (b \cdot [OH^-])$$

eine Gerade mit der Steigung 1 ergeben. In Abb. 8 wird diese Gerade gebracht. Es ist zu sehen, daß die Forderung — eine Neigung von 45 °C — gut erfüllt

ist. Damit erscheint die Annahme eines Komplexes der Formel  $\text{MgOH}^+$  als richtig. Der Komplex entsteht erst in einem alkalischeren Bereich als  $\text{pH } 8,8$ .

In Tabelle 4 sind sämtliche, für die Berechnung der Komplexkonstante verwendeten Werte zusammengestellt.

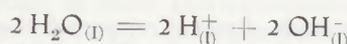
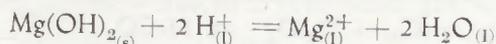
Als Mittelwert sämtlicher Messungen ergibt sich für  $\lg K_{1,1} = 4,48$  mit dem mittleren quadratischen Fehler  $s = 0,01$ . Aus den gleichen schon oben dargelegten Gründen ist auch hier die beobachtete Maximalabweichung der Einzelmessungen als Fehlergrenze angegeben.

Daher ergibt sich für

$$\lg K_{1,1} = 4,48 \pm 0,07 \quad (25^\circ\text{C}, I = 3 \text{ M (Na)ClO}_4)$$

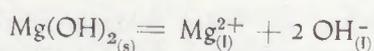
Die Gleichgewichtskonstante  $K_{s0}$ , weitere Löslichkeitskonstanten und Freie Bildungsenthalpien

Kombiniert man die Löslichkeitskonstante  $*K_{s0}$  in einem Kreisprozeß mit dem Ionenprodukt des Wassers, erhält man die Gleichgewichtskonstante  $K_{s0}$ :



Durch Subtraktion der Freien Reaktionsenthalpien erhält man die Freie Reaktionsenthalpie der letztangeführten Gleichung.

Aus der Freien Reaktionsenthalpie erhält man durch die oben angeführte Gleichung die Gleichgewichtskonstante. Die Rechnung ergibt für:

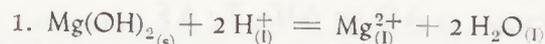


$$K_{s0} = [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2$$

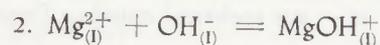
$$\lg K_{s0} = -11,14 \pm 0,07$$

$$\Delta G = 15,19 \pm 0,09 \text{ kcal} \\ (25^\circ\text{C}, I = 3 \text{ M (Na)ClO}_4)$$

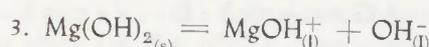
Durch Kombination der Löslichkeitskonstanten untereinander und mit den Konstanten des Wassers erhält man folgende weitere Gleichgewichtskonstanten:



$$\Delta G = -22,61 \pm 0,08 \text{ kcal} \\ (25^\circ\text{C}, I = 3 \text{ M (Na)ClO}_4)$$



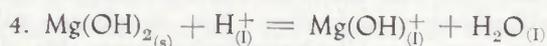
$$\Delta G = -6,11 \pm 0,09 \text{ kcal} \\ (25^\circ\text{C}, I = 3 \text{ M (Na)ClO}_4)$$



$$K_{s1} = [\text{MgOH}^+] \cdot [\text{OH}^-]$$

$$\lg K_{s1} = -6,66 \pm 0,07$$

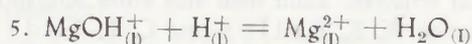
$$\Delta G = 9,08 \pm 0,10 \text{ kcal} \\ (25^\circ\text{C}, I = 3 \text{ M (Na)ClO}_4)$$



$$*K_{s1} = \frac{[\text{MgOH}^+]}{[\text{H}^+]}$$

$$\lg *K_{s1} = 7,56 \pm 0,07$$

$$\Delta G = -10,32 \pm 0,10 \text{ kcal} \\ (25^\circ\text{C}, I = 3 \text{ M (Na)ClO}_4)$$



$$*K_{1,1} = \frac{[\text{Mg}^{2+}]}{[\text{MgOH}^+] \cdot [\text{H}^+]}$$

$$\lg *K_{1,1} = 9,74 \pm 0,07$$

$$\Delta G = -13,19 \pm 0,09 \text{ kcal}$$

Tabelle 4

| H<br>m M | B<br>m M | —lg B  | $[\text{OH}^-] \cdot 10^{-6}$ | $b \cdot [\text{OH}^-] \cdot 10^{-8}$ | —lg (b · OH <sup>-</sup> ) | $K_{1,1} \cdot 10^{+4}$ | lg $K_{1,1}$ |
|----------|----------|--------|-------------------------------|---------------------------------------|----------------------------|-------------------------|--------------|
| 80,00    | 5,78     | 2,2381 | 6,03                          | 22,37                                 | 6,6503                     | 2,58                    | 4,41         |
| 80,00    | 6,13     | 2,2124 | 6,09                          | 22,51                                 | 6,6475                     | 2,72                    | 4,44         |
| 80,00    | 6,12     | 2,2143 | 6,06                          | 22,43                                 | 6,6490                     | 2,72                    | 4,44         |
| 22,86    | 3,14     | 2,5034 | 12,2                          | 11,99                                 | 6,9212                     | 2,62                    | 4,42         |
| 22,86    | 3,72     | 2,4297 | 12,4                          | 11,86                                 | 6,9260                     | 3,14                    | 4,50         |
| 22,86    | 3,54     | 2,4463 | 12,5                          | 11,93                                 | 6,9201                     | 2,97                    | 4,47         |
| 10,01    | 2,45     | 2,6115 | 19,0                          | 7,18                                  | 7,1440                     | 3,41                    | 4,55         |
| 10,01    | 2,45     | 2,6108 | 19,1                          | 7,24                                  | 7,1403                     | 3,38                    | 4,53         |
| 10,01    | 2,45     | 2,6110 | 19,1                          | 7,20                                  | 7,1413                     | 3,38                    | 4,53         |
| 4,00     | 1,60     | 2,7959 | 33,7                          | 4,05                                  | 7,3928                     | 3,95                    | 4,59         |
| 4,00     | 1,24     | 2,9066 | 31,6                          | 4,35                                  | 7,3611                     | 2,85                    | 4,46         |
| 4,00     | 1,26     | 2,9000 | 31,6                          | 4,33                                  | 7,3640                     | 2,85                    | 4,46         |

### Die Berechnung der Freien Bildungsenthalpie von Magnesit ( $\text{MgCO}_3$ )

Freie Bildungsenthalpien können grundsätzlich nach vier Methoden bestimmt werden.

Man kann sie nach dem 2. Hauptsatz der Thermodynamik

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

aus den thermischen Daten der Enthalpien und der Entropie berechnen.

Bei Gasreaktionen kann die Freie Enthalpie — wenn  $\Delta H$  bekannt ist — aus spektroskopischen Daten (34) erhalten werden.

Für Reaktionen, die in galvanischen Zellen reversibel ablaufen, kann  $\Delta G$  nach der Beziehung

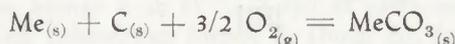
$$\Delta G = -z \cdot F \cdot E$$

berechnet werden.

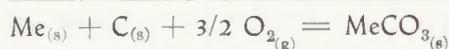
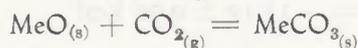
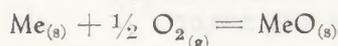
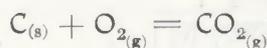
Für Gleichgewichtsreaktionen schließlich gilt die schon erwähnte Beziehung

$$\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln K$$

Wenn man also die Freie Bildungsenthalpie eines Metallkarbonates auf diese Art berechnen will, braucht man die Gleichgewichtskonstante für die Reaktion



Um die Gleichgewichtskonstante und damit die Freie Enthalpie der Bildungsreaktion eines Metallkarbonates aus den Elementen — die direkt nicht meßbar ist — zu erhalten, kann man sich eines Kreisprozesses bedienen. K. K. Kelley und C. T. Anderson (10) geben einen sehr eleganten Kreisprozeß an:



Aus der Summe der Freien Reaktionsenthalpien berechnen sich die Freie Bildungsenthalpie des Metallkarbonates.

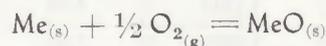
Dieser Kreisprozeß liefert aber aus folgendem Grund einen ungenauen Wert:

Bei der Reaktion



entstehen Metalloxide, die submikroskopisch kristallin bis amorph (26), (27), vom Ausgangsprodukt abhängig (28) und verschieden aktiv (29) sind.

Die experimentell gefundenen Werte der Reaktion



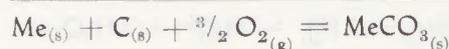
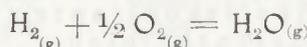
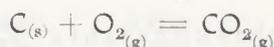
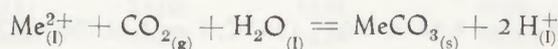
beziehen sich aber auf grobkristalline, stabile Metalloxide. Die in dem Kreisprozeß angeführten Metall-

oxide sind daher nicht identisch. Zur Beseitigung dieses Fehlers müßte daher die Reaktion



in den Kreisprozeß aufgenommen werden. Die Größe der Freien Reaktionsenthalpie dieser Reaktion genau zu bestimmen, ist aber praktisch unmöglich. Bekannt ist aber, daß Werte bis zu 0,5 kcal (7) durchaus möglich sind.

Eine im Prinzip ähnliche Möglichkeit, die aber einen genaueren Wert für die Freie Bildungsenthalpie liefert, zeigen H. Gamsjäger, H. U. Stuber und P. Schindler (7) mit Hilfe folgenden Kreisprozesses:



Aber auch dieser Kreisprozeß konnte nicht verwendet werden, da die Freie Bildungsenthalpie für die Reaktion



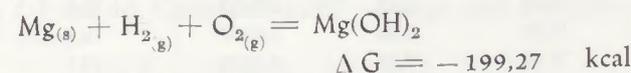
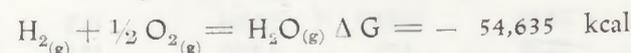
nicht bekannt ist. Eine experimentelle Bestimmung dieses Wertes — er entspricht dem  $E_0$  der Magnesiumelektrode  $\text{Mg}/\text{Mg}^{2+}$  bei  $I = 3 \text{ M NaClO}_4$  — läßt sich beim Magnesium nicht mit hoher Genauigkeit durchführen.

Durch Einbau der Freien Bildungsenthalpie eines zweiten Magnesiumsalzes in den Kreisprozeß gelingt es aber dennoch, die Freie Bildungsenthalpie von  $\text{MgCO}_3$  zu berechnen.

Zur Berechnung der Freien Bildungsenthalpie von Magnesit benötigt man, wie später gezeigt werden wird, die Freien Bildungsenthalpien von  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , sowie die Freie Reaktionsenthalpie der Reaktion



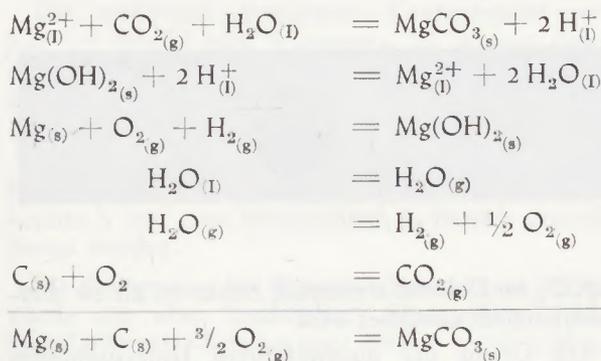
Diese Werte sind schon genau bestimmt worden und in der Literatur (30), (31), (32) folgendermaßen angeführt:



Eine gute Übersicht über die sich in der Literatur findenden Angaben über die Freie Bildungsenthalpie von Magnesit gibt D. Langmuir (33). Die ange-

gegebenen Werte schwanken von  $\Delta G = -240496 \pm 530$  cal bis  $\Delta G = -246030 \pm 250$  cal. Das National Bureau of Standards (30) gibt  $\Delta G = -246, \dots$  kcal an.

Die Freie Bildungsenthalpie von Magnesit läßt sich mit Hilfe des folgenden Kreisprozesses berechnen:



Durch Addition der Freien Reaktionsenthalpien der angeführten Gleichungen erhält man für

$$G_{\text{MgCO}_3}^B = -246,30 \pm 0,10 \text{ kcal, (25 }^\circ\text{C)}$$

Dieser Wert steht in guter Übereinstimmung mit den Angaben von Rossini und Mitarbeitern (30), von R. Mark, A. Simsek (35) und von R. L. Harker und O. F. Tuttle (36), während er sich von den anderen Literaturwerten (33) deutlich unterscheidet.

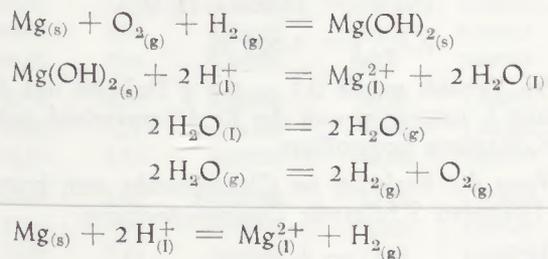
Es soll hier darauf hingewiesen werden, daß die so gefundene Freie Bildungsenthalpie von Magnesit von dem, bei der Bestimmung der Löslichkeitskonstanten gewählten Ionenmedium unabhängig ist, da ja das Ionenmedium durch die Verwendung des Kreisprozesses herausfällt. Der gefundene Wert ist eine echte thermodynamische Konstante.

Das Normalpotential  $\text{Mg}/\text{Mg}^{2+}$  bei  $I = 3 \text{ M}$

Die Freie Reaktionsenthalpie der Reaktion



kann mit Hilfe des folgenden Kreisprozesses ermittelt werden.



Die Freie Reaktionsenthalpie wird durch Addition der Freien Reaktionsenthalpien der angeschriebenen Gleichungen erhalten. Man erhält für

$$\Delta G = -108,35 \pm 0,08 \text{ kcal (25 }^\circ\text{C, } I = 3 \text{ M)}$$

Die Freie Reaktionsenthalpie steht mit dem Potential durch die Gleichung

$$\Delta G^0 = -E^0 \cdot n \cdot 23,060$$

in Verbindung, wobei  $n$  die Zahl der Ladungen bedeutet. Durch Einsetzen in diese Gleichung erhält man für das Normalpotential der Magnesiumelektrode

$$E^0 = 2349 \pm 2 \text{ mV (25 }^\circ\text{C, } I = 3 \text{ M (Na)ClO}_4)$$

#### Bestimmung der Löslichkeitskonstante $*K_{psO}$ von Dolomit

##### Dolomit

Da natürlicher Dolomit in den meisten Fällen mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  und  $\text{FeCO}_3$  verunreinigt ist, wurde versucht, Dolomit synthetisch herzustellen. Nach H. Budzinski (37) soll sich Dolomit durch Fällen aus einer 2 m (Ca, Mg) $\text{Cl}_2$ -Lösung mit dem Calcium-Magnesiumverhältnis von 1 : 5 mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung bilden. Nach diesen Angaben wurde ein Produkt erhalten, daß sich auf Grund analytischer Befunde und einer Prüfung mittels DTA-Aufnahmen nicht als Dolomit erwies.

W. L. Medlin (38) beschreibt ein hydrothermales Verfahren zur Synthese von Dolomit. Es wurde nach diesem Verfahren ein Präparat erhalten, daß auf Grund röntgenographischer Untersuchung Dolomit enthält. Die Analyse und die DTA-Aufnahme zeigten aber starke Beimengungen von anderen, nicht identifizierten Substanzen.

Für die Bestimmung der Löslichkeitskonstante wurde natürlicher Dolomit aus Oberdorf/Steiermark verwendet.

Die Qualitative Analyse des Präparats ergab neben Ca, Mg und  $\text{CO}_2$  die Anwesenheit von Spuren Fe und  $\text{SiO}_2$ .

Die Quantitative Analyse ergab folgende Werte:

|                                 | berechnet | gefunden |
|---------------------------------|-----------|----------|
| % CaO                           | 30,41     | 30,16    |
| % MgO                           | 21,86     | 21,90    |
| % $\text{CO}_2$ aus Glühverlust | 47,73     | 47,88    |

##### Röntgenographische Untersuchung

Von dem zerkleinerten natürlichem Dolomit wurde eine Röntgenaufnahme gemacht. Es zeigen sich nur Reflexe, wie sie vom Dolomit her bekannt sind. Nachdem 3 Löseversuche mit der Probe gemacht wurden, wurde von dem übriggebliebenen Bodenkörper nochmals eine Debye-Scherrer-Aufnahme gemacht. Auch hier zeigen sich wieder dieselben Reflexe. Damit ist bewiesen, daß der Bodenkörper keinen Veränderungen unterworfen war. Die untersuchte Löslichkeitskonstante bezieht sich somit eindeutig auf Dolomit.

Die Abb. 9 a und 9 b zeigen die Röntgenaufnahmen des Bodenkörpers

- vor dem Löseversuch
- nach 3 Löseversuchen



Abb. 9 a

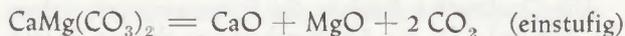


Abb. 9 b

Von dem zerkleinerten Präparat wurde in einer Apparatur nach B. E. T. die spezifische Oberfläche bestimmt. Es ergab sich folgender Wert:

$$\text{spezifische Oberfläche} = 7,3 \pm 0,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$$

Mit dem Präparat wurden DTA-Aufnahmen in  $\text{N}_2$ - und  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre gemacht. Das Präparat ergibt unter Stickstoff nur einen Peak, der bei ca.  $700^\circ\text{C}$  beginnt, bei  $880^\circ\text{C}$  das Maximum erreicht und bei  $890^\circ\text{C}$  endet. Unter  $\text{CO}_2$  zeigen sich zwei deutlich getrennte Peaks. Der erste beginnt bei  $700^\circ\text{C}$ , erreicht das Maximum bei  $720^\circ\text{C}$  und ist bei  $740^\circ\text{C}$  beendet. Der zweite beginnt bei  $860^\circ\text{C}$  hat das Maximum bei  $870^\circ\text{C}$  und endet bei  $890^\circ\text{C}$ . Diese Erscheinung ist bei Dolomit bekannt. R. A. W. H a u l und H. H e y s t e k (40) haben sich eingehend mit der DTA von Dolomit befaßt und diese Erscheinung bestätigt. Die thermische Zerlegung geht nach folgenden Gleichungen vor sich:



oder



Da die Gleichgewichtskonstante K

$$K = P_{\text{CO}_2}$$

nur vom Partialdruck des  $\text{CO}_2$  abhängig ist, bewirkt eine Erhöhung des  $P_{\text{CO}_2}$  eine Erhöhung der Zersetzungstemperatur der zweiten Zersetzungsstufe, während die Zersetzungstemperatur der ersten Stufe nicht vom  $P_{\text{CO}_2}$  abhängig ist. Bei einem  $\text{CO}_2$ -Druck unter 100 mm Hg verschmelzen die beiden Peaks zu einem. Bei der zweistufigen Dolomitzersetzung bildet sich der Calcit direkt durch Diffusion seiner Bestandteile aus dem Dolomitgitter, oberhalb der Zersetzungstemperatur des  $\text{MgCO}_3$ . Die Geschwindigkeit dieses Diffusionsprozesses und nicht der durch die Thermodynamik gegebene Dissoziationsdruck bestimmen den Beginn der Zersetzung des  $\text{MgCO}_3$ . Dadurch ergibt sich die Unabhängigkeit der Temperatur der ersten Zersetzungsstufe vom Partialdruck des  $\text{CO}_2$ . Diese in festem Zustand ablaufenden Diffusionsvorgänge erklären auch, daß die Zersetzungstemperatur des

$\text{MgCO}_3$  im Dolomit wesentlich höher ist, als sie thermodynamisch errechnet wird.

Auf Grund der durchgeführten Untersuchungen kann für die Anwendung des Präparates zur Bestimmung einer Löslichkeitskonstante folgendes festgestellt werden:

1. Der untersuchten Probe ist die Formel, das Kristallgitter und das Verhalten bei der DTA-Aufnahme von Dolomit zuzusprechen und sie ist kristallographisch einheitlich.
2. Es ist auf Grund der Teilchengröße und der spezifischen Oberfläche nicht anzunehmen, daß die Löslichkeit durch Teilchengrößeneffekte beeinträchtigt wird.
3. Die vorhandenen Verunreinigungen des Präparates sind so gering, daß sie keinen merkbaren Einfluß bei der Bestimmung der Löslichkeitskonstante erwarten lassen.

Der hier beschriebene natürliche Dolomit ist somit für die durchgeführten Versuche als geeignet anzusprechen.

#### Löslichkeitsbestimmungen

Alle Löslichkeitsbestimmungen wurden mit der schon beschriebenen Apparatur durchgeführt.

Die verwendeten Lösungen L hatten die allgemeine Zusammensetzung:

$$[\text{H}^+] = H \text{ M}$$

$$[\text{Na}^+] = (3,000 - H) \text{ M}$$

$$[\text{ClO}_4^-] = 3,000 \text{ M}$$

Pro Versuch wurde 0,1 – 0,8 g Dolomit mit der Lösung L umgesetzt und der Reaktionsverlauf durch EMK-Messung kontrolliert.

Wenn die Reaktion im Gleichgewicht war, hatten die Lösungen S folgende Zusammensetzung:

$$[\text{H}^+] = h \text{ M}$$

$$[\text{Mg}^{2+}] + [\text{Ca}^{2+}] = b \text{ M}$$

$$\{[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{CO}_3]\} = K_{p1,2} \cdot p_{\text{CO}_2} \text{ M}$$

$$[\text{HCO}_3^-] = K_{p1} \cdot p_{\text{CO}_2} \cdot h^{-1} = r \text{ M}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = K_{p0} \cdot p_{\text{CO}_2} \cdot h^{-2} = t \text{ M}$$

Ein Löseversuch dauerte — je nach Säurekonzentration — zwischen 6 und 16 Tagen. Das Erreichen des Gleichgewichtes wurde als gegeben betrachtet, wenn  $h$  über 48 Stunden konstant blieb. Ein — kontrollhalber erfolgtes — längeres Warten brachte keine Änderung.

Die analytisch bestimmte Konzentration von  $[Ca^{2+}] + [Mg^{2+}]$  wird  $B$  genannt. Sie war im untersuchten Bereich — innerhalb der Fehlergrenzen — gleich der nach der Gleichung

$$b = \frac{1}{2}(H - h + r) + t$$

berechneten Menge  $b$ . Bei der Berechnung von  $b$  konnte  $h$  und  $t$  im untersuchten  $p_H$ -Bereich vernachlässigt werden.

Die Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration wurde wie oben beschrieben, durchgeführt. Außer dem Radiometer-Kompensator PHM 4 wurde auch ein Metrom-Compensator E 388 benutzt.

Für die durchgeführten Messungen wurde nur reines  $CO_2$  verwendet, so daß sich die Berechnung von  $p_{CO_2}$  wie vorher gezeigt wird, ergibt.

#### Analytische Bestimmung von $Ca^{2+}$ und $Mg^{2+}$

Die Bestimmung der Summe von Calcium und Magnesium wird komplexometrisch mit Eriochromschwarz T als Indikator durchgeführt.

Es ist aber natürlich von Interesse, ob sich Dolomit seiner Formel nach mit einem Molverhältnis von  $Ca : Mg = 1 : 1$  löst, oder ob eine Komponente bevorzugt in Lösung geht. Zur Beantwortung dieser Frage mußte Calcium und Magnesium separat bestimmt werden. Dies geschah auf folgende Weise (39):

Das Magnesium wird — in der Calcium- und Magnesiumionen enthaltenden Lösung — als  $Mg(OH)_2$

gefällt und das Calcium mit Komplexon und Calconcarbonsäure als Indikator bis zum Umschlagen violettrosa nach blau titriert. Nach Zugabe von Säure zum Lösen des  $Mg(OH)_2$  wird der Indikator mit  $H_2O_2$  in der Hitze zerstört. Nun kann das Magnesium mit Eriochromschwarz als Indikator titriert werden.

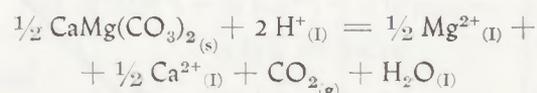
#### Ergebnisse

Die Löslichkeitskonstante  $*K_{psO}$

Zur Bestimmung der Löslichkeitskonstante  $*K_{psO}$

$$*K_{psO} = [Ca^{2+}]^2 \cdot [Mg^{2+}]^2 \cdot p_{CO_2} \cdot [H^+]^{-2}$$

nach der Gleichung



wurden 13 Lösungsversuche durchgeführt.

Um die Konstanz von  $*K_{psO}$  in einem möglichst breiten  $p_H$ -Bereich kontrollieren zu können, wurde  $H$  von 0,004 M bis 0,200 M variiert.

Tabelle 5 enthält alle dabei gefundenen Werte. Wird in einer Abbildung  $\lg h$  gegen  $\frac{1}{2}(\lg b + \lg p_{CO_2})$  aufgetragen, so muß sich nach der Gleichung

$$\lg *K_{psO} = \lg b + \lg p_{CO_2} - 2 \lg h$$

eine Gerade unter 45 °C ergeben. Abb. 10 zeigt diese Gerade, sämtliche Meßpunkte sind eingetragen. Der  $MgHCO_3^+$ -Komplex tritt im untersuchten  $p_H$ -Bereich in nur so geringer Menge auf, daß die Erhöhung der Magnesiumionenkonzentration innerhalb der analytischen Fehlergrenze liegt.  $B$  entspricht deshalb  $b$ . Als Mittelwert sämtlicher Bestimmungen erhält man für  $\lg *K_{psO} = 9,08$  mit einem mittleren quadratischen Fehler von  $s = 0,005$ . Die relativ kleine Anzahl der Einzelmessungen läßt meiner Meinung nach aber die

Tabelle 5

| H<br>m M | —lg h | —lg $p_{CO_2}$ | b<br>m M | —lg b   | B<br>m M | —lg B   | $\lg *K_{psO}$<br>aus b | $\lg *K_{psO}$<br>aus B | $[Ca^{2+}]$<br>m M | $[Mg^{2+}]$<br>m M |
|----------|-------|----------------|----------|---------|----------|---------|-------------------------|-------------------------|--------------------|--------------------|
| 200,00   | 5,05  | 0,04196        | 100,5    | 0,99783 | 99,98    | 1,00009 | 9,06                    | 9,06                    | 50,12              | 49,86              |
| 200,00   | 5,05  | 0,03695        | 100,5    | 0,99783 | 100,67   | 0,99697 | 9,06                    | 9,07                    | 50,20              | 50,47              |
| 200,00   | 5,04  | 0,04002        | 100,5    | 0,99783 | 100,09   | 0,99956 | 9,04                    | 9,04                    | 50,03              | 50,06              |
| 80,00    | 5,26  | 0,04196        | 40,86    | 1,38870 | 40,73    | 1,39009 | 9,08                    | 9,08                    | 20,35              | 20,38              |
| 80,00    | 5,27  | 0,04195        | 40,90    | 1,38828 | 40,82    | 1,38923 | 9,11                    | 9,11                    | 20,42              | 20,40              |
| 80,00    | 5,26  | 0,04002        | 40,86    | 1,38870 | 40,90    | 1,38828 | 9,09                    | 9,09                    | 20,50              | 20,40              |
| 25,00    | 5,48  | 0,04196        | 13,92    | 1,85636 | 13,96    | 1,85511 | 9,07                    | 9,07                    | 7,02               | 6,94               |
| 25,00    | 5,48  | 0,03695        | 13,92    | 1,85636 | 13,90    | 1,85699 | 9,07                    | 9,07                    | 7,00               | 6,90               |
| 25,00    | 5,48  | 0,04002        | 13,92    | 1,85636 | 13,89    | 1,85230 | 9,06                    | 9,06                    | 6,92               | 6,97               |
| 10,00    | 5,62  | 0,03972        | 7,02     | 2,15366 | 7,65     | 2,11611 | 9,05                    | 9,08                    | 3,82               | 3,83               |
| 10,00    | 5,63  | 0,03695        | 7,07     | 2,15058 | 7,12     | 2,14752 | 9,07                    | 9,08                    | 3,55               | 3,57               |
| 4,00     | 5,73  | 0,04031        | 4,58     | 2,33913 | 4,69     | 2,32883 | 9,08                    | 9,09                    | 2,39               | 2,30               |
| 4,00     | 5,73  | 0,03695        | 4,58     | 2,33913 | 4,61     | 2,33630 | 9,08                    | 9,09                    | 2,30               | 2,31               |

Angabe des mittleren quadratischen Fehlers nicht zu, so daß die beobachtete maximale Abweichung der Einzelbestimmungen als Fehlergrenze eingesetzt wurde. Es ist daher

$$\lg *K_{ps0} = 9,08 \pm 0,04 \quad (25^\circ\text{C}, I = 3 \text{ M (Na)ClO}_4)$$

Für die Freie Reaktionsenthalpie ergibt sich:

$$\Delta G = -12,39 \pm 0,05 \text{ kcal} \quad (25^\circ\text{C}, I = 3 \text{ M (Na)ClO}_4)$$

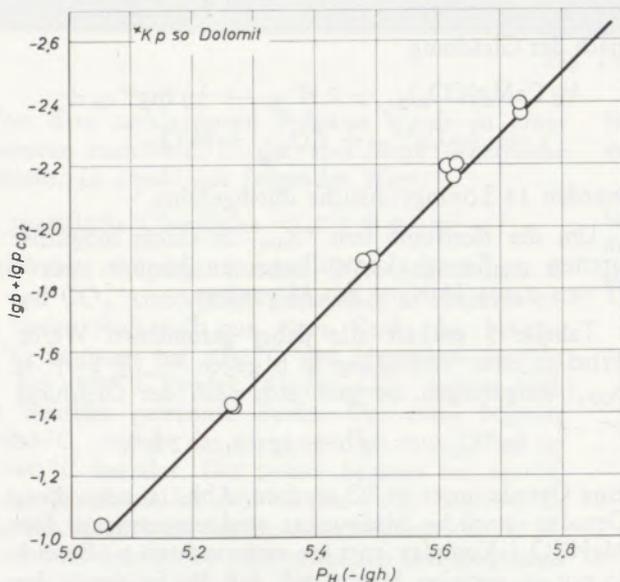
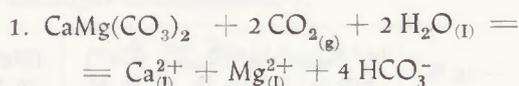


Abb. 10

#### Weitere Löslichkeitskonstanten und Freie Reaktionsenthalpien

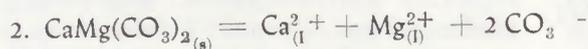
Durch Kombination von  $*K_{ps0}$  mit den Konstanten der Kohlensäure und den Löslichkeitskonstanten untereinander werden folgende Gleichgewichtskonstanten erhalten:



$$+ K_{s1} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{HCO}_3^-]^4 \cdot p_{CO_2}^{-2}$$

$$\lg + K_{s1} = 13,92 \pm 0,04$$

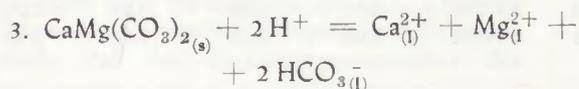
$$\Delta G = -18,98 \pm 0,05 \text{ kcal} \quad (25^\circ\text{C}, I = 3 \text{ M (Na)ClO}_4)$$



$$K_{s0} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]^2$$

$$\lg K_{s0} = -17,14 \pm 0,04$$

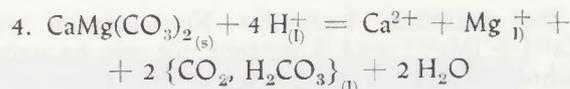
$$\Delta G = 23,38 \pm 0,05 \text{ kcal} \quad (25^\circ\text{C}, I = 3 \text{ M (Na)ClO}_4)$$



$$*K_{s1} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{HCO}_3^-]^2 \cdot [\text{H}^+]^{-2}$$

$$\lg *K_{s1} = 2,13 \pm 0,04$$

$$\Delta G = -2,90 \pm 0,05 \text{ kcal} \quad (25^\circ\text{C}, I = 3 \text{ M (Na)ClO}_4)$$



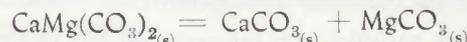
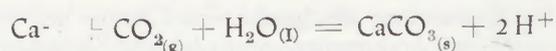
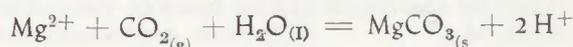
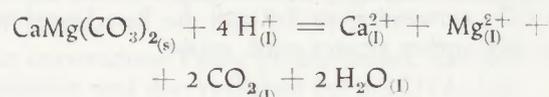
$$*K_{s0} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\{ \text{CO}_{2(g)}, \text{H}_2\text{CO}_{3(l)} \}]^2 \cdot [\text{H}^+]^{-4}$$

$$\lg *K_{s0} = 20,54 \pm 0,04$$

$$\Delta G = -28,02 \pm 0,05 \text{ kcal} \quad (25^\circ\text{C}, I = 3 \text{ M (Na)ClO}_4)$$

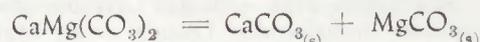
Die Freie Bildungsenthalpie von Dolomit

Die Freie Bildungsenthalpie von Dolomit läßt sich mit Hilfe des folgenden Kreisprozesses berechnen:



Die Freie Reaktionsenthalpie der Auflösung von  $\text{CaCO}_3$  in Säure läßt sich aus genauen Literaturwerten (24) berechnen.

Man erhält für die Freie Reaktionsenthalpie der Reaktion



$$\Delta G = 2,29 \pm 0,10 \text{ kcal} \quad (25^\circ\text{C})$$

$$\text{und } \lg K = -2,54 \pm 0,10$$

Durch Einsetzen der Freien Bildungsenthalpien von  $\text{CaCO}_3$  und  $\text{MgCO}_3$  erhält man für

$$G_{\text{Dolomit}}^B = -518,37 \pm 0,10 \text{ kcal} \quad (25^\circ\text{C})$$

In der Literatur (42) findet man für die Freie Bildungsenthalpie von Dolomit den Wert

$$G^B = -520,2 \text{ kcal.}$$

#### Thermodynamische Zustandsdiagramme

Das System  $\text{Mg}^{2+} - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$

Aus den Löslichkeitskonstanten und Freien Bildungsenthalpien von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  und  $\text{MgCO}_3$  läßt sich das Prädominanzdiagramm des ternären Systems  $\text{Mg}^{2+} - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$  bei  $25^\circ\text{C}$  und  $I = 3 \text{ M (Na)ClO}_4$  konstruieren. Der in nur geringen Konzentrationen auftretende Magnesiumhydroxokomplex wird dabei vernachlässigt. Abb. 11 zeigt das Prädominanzdiagramm, das folgendermaßen berechnet wurde:

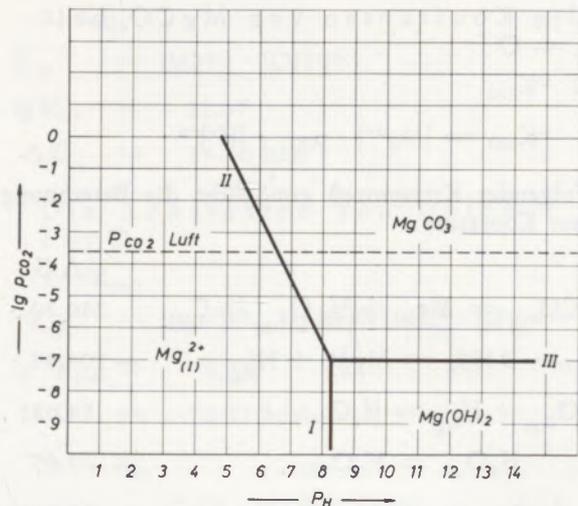
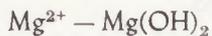


Abb. 11

a) Koexistenz:

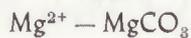


Aus  $\lg [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{H}^+]^{-2} = 16,58$

folgt:

$$p_H = 8,29 - \frac{1}{2} \lg [\text{Mg}^{2+}]$$

b) Koexistenz:

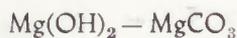


Aus  $\lg [\text{Mg}^{2+}] \cdot p_{\text{CO}_2} \cdot [\text{H}^+]^{-2} = 9,58$

folgt:

$$p_H = 4,79 - \frac{1}{2} \lg p_{\text{CO}_2} - \frac{1}{2} \lg [\text{Mg}^{2+}]$$

c) Koexistenz:



Aus  $\lg [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{H}^+]^{-2} = 16,58$

und  $\lg [\text{Mg}^{2+}] \cdot p_{\text{CO}_2} \cdot [\text{H}^+]^{-2} = 9,58$

folgt  $\lg p_{\text{CO}_2} = -7,00$

III

Aus dem Diagramm ist deutlich zu erkennen, daß sich  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  in Gegenwart von feuchter Luft in  $\text{MgCO}_3$  umwandelt. Diese Aussage wird durch die Praxis bestätigt.

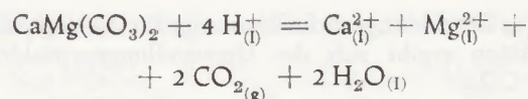
Prädominanzdiagramm von Dolomit

Auf Grund der gemessenen und berechneten Löslichkeitskonstanten von Magnesit, Brucit und Dolomit und der von G. Nilson, T. Rengemo und L. G. Sillén (24) bestimmten Konstanten von  $\text{CaCO}_3$  läßt sich ein Prädominanzdiagramm (Abb. 12) bei 25 °C und  $I = 3 \text{ M } (\text{Na})\text{ClO}_4$  für Dolomit folgendermaßen berechnen:

a) Koexistenz:



I



aus  $2 \lg p_{\text{CO}_2} + \lg [\text{Mg}^{2+}] + \lg [\text{Ca}^{2+}] - 4 \lg [\text{H}^+] = 18,16$

folgt:

$$p_H = 4,54 - \frac{1}{2} \lg p_{\text{CO}_2} - \frac{1}{4} \lg [\text{Ca}^{2+}] - \frac{1}{4} \lg [\text{Mg}^{2+}]$$

b) Koexistenz:



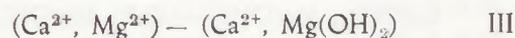
Aus  $\lg [\text{Mg}^{2+}] + \lg [\text{Ca}^{2+}] + 2 \lg p_{\text{CO}_2} - 4 \lg h = 18,16$

und

$$\lg [\text{Mg}^{2+}] - 2 \lg h = 16,58$$

folgt  $\lg [\text{Ca}^{2+}] + \lg p_{\text{CO}_2} = \lg [\text{H}^+] + 0,79$

c) Koexistenz:

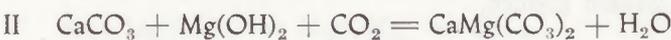
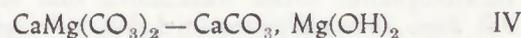


Aus  $\lg [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{H}^+]^{-2} = 16,58$

I folgt  $p_H = 8,29 - \frac{1}{2} \lg [\text{Mg}^{2+}]$

oder  $\frac{1}{2} \lg [\text{Mg}^{2+}] + p_H = 8,29$

d) Koexistenz:



$$\lg K = -\lg p_{\text{CO}_2} = 8,68$$

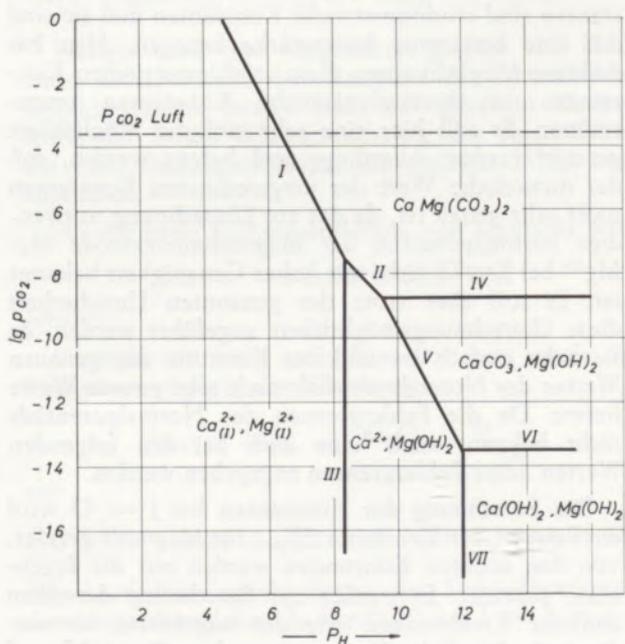
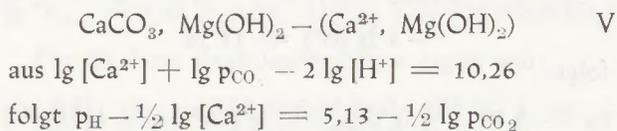


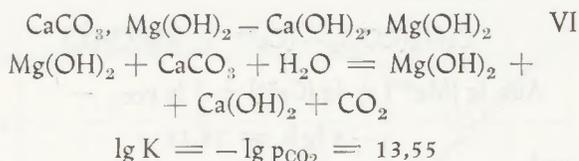
Abb. 12

Aus der Gleichgewichtskonstante für die angeführte Reaktion ergibt sich der Umwandlungspartialdruck von  $\text{CO}_2$ .

e) Koexistenz:

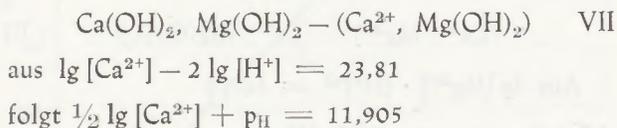


f) Koexistenz:



Aus der Gleichgewichtskonstante für die angeführte Reaktion ergibt sich der Umwandlungspartialdruck für  $\text{CO}_2$ .

g) Koexistenz:



Aus dem Diagramm ist zu ersehen, daß sich unter Einwirkung von feuchter Luft ein Gemisch von Calcit und Brucit und ein Gemisch von  $\text{Ca(OH)}_2$  und Brucit in Dolomit umwandeln. Die Reaktionsgeschwindigkeiten dieser Reaktionen sind so gering, daß diese Umwandlungen im Labor nicht beobachtet werden können.

Die Berechnung der Konstanten bei  $I = 0$

Die in dieser Arbeit gemessenen Löslichkeitskonstanten sind stöchiometrische Konstanten und sie sind auf eine bestimmte Ionenstärke bezogen. Man hat mehrere Möglichkeiten, diese stöchiometrischen Konstanten in thermodynamische Konstanten umzurechnen. Es soll hier eine sehr einfache Möglichkeit gezeigt werden. Allerdings muß betont werden, daß der numerische Wert der umgerechneten Konstanten nicht sehr genau ist, da das zur Umrechnung notwendige Normalpotential der Magnesiumelektrode  $\text{Mg}/\text{Mg}^{2+}$  bei  $I = 0$  nicht mit hoher Genauigkeit bekannt ist. Es soll aber trotz der genannten Unsicherheit diese Umrechnungsmöglichkeit angeführt werden, da sie sehr einfach ist und bei Kenntnis des genauen Wertes des Normalpotentials auch sehr genaue Werte liefert. Da die Fehlergrenzen des Normalpotentials nicht bekannt sind, kann auch bei den folgenden Werten keine Fehlergrenzen angegeben werden.

Die Berechnung der Konstanten bei  $I = 0$  wird am Beispiel der Konstante  $*K_{\text{psO}}$  für Magnesit gezeigt, von den anderen Konstanten werden nur die Ergebnisse gebracht. Es werden zur Berechnung derselben ähnliche Kreisprozesse wie der angeführte verwendet (43). Sämtliche Konstanten gelten für  $25^\circ\text{C}$  und  $I = 0 \text{ M}$ .

Die Konstanten von  $\text{MgCO}_3$  bei  $I = 0$

1.  $*K_{\text{psO}}$

$$*K_{\text{psO}} = [\text{Mg}^{2+}] \cdot p_{\text{CO}_2} \cdot [\text{H}^+]^{-2}$$

Folgender Kreisprozeß ermöglicht die Berechnung dieser Konstante:

|  | $\Delta G$ |
|--|------------|
| $\text{MgCO}_3(\text{s}) = \text{Mg}(\text{s}) + \frac{3}{2} \text{O}_2(\text{g}) + \text{C}(\text{s})$                              | 246,30     |
| $\text{Mg}(\text{s}) + 2 \text{H}^+(\text{O}) = \text{Mg}^{2+}(\text{O}) + \text{H}_2(\text{g})$                                     | - 108,99   |
| $\frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{g})$   | - 54,635   |
| $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{O})$  | - 2,05     |
| $\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g})$  | - 94,2598  |
| $\text{MgCO}_3(\text{s}) + 2 \text{H}^+(\text{O}) = \text{Mg}^{2+}(\text{O}) + \text{H}_2\text{O}(\text{O}) + \text{CO}_2(\text{g})$ | - 13,64    |

Man erhält also

$$\lg *K_{\text{psO}} = 10,00$$

$$\Delta G = -13,64 \text{ kcal}$$

2.  $+K_{\text{s1}}$

$$+K_{\text{s1}} = [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{HCO}_3^-]^2 \cdot p_{\text{CO}_2}^{-1}$$

$$\lg +K_{\text{s1}} = 5,63$$

$$\Delta G = -7,68 \text{ kcal}$$

3.  $K_{\text{s0}}$

$$K_{\text{s0}} = [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]$$

$$\lg K_{\text{s0}} = - 8,14$$

$$\Delta G = 11,10 \text{ kcal}$$

4.  $*K_{\text{s0}}$

$$*K_{\text{s0}} = [\text{Mg}^{2+}] \cdot \{[\text{H}_2\text{CO}_3]\} \cdot [\text{H}^+]^{-2}$$

$$\lg *K_{\text{s0}} = 11,07$$

$$\Delta G = -15,10 \text{ kcal}$$

5.  $*K_{\text{s1}}$

$$*K_{\text{s1}} = [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{H}^+]^{-1}$$

$$\lg *K_{\text{s1}} = 2,19$$

$$\Delta G = -2,98 \text{ kcal}$$

Die Konstanten von  $\text{Mg(OH)}_2$  bei  $I = 0$

1.  $*K_{\text{s0}}$

$$*K_{\text{s0}} = [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{H}^+]^{-2}$$

$$\lg *K_{\text{s0}} = 16,94$$

$$\Delta G = -23,09 \text{ kcal}$$

2.  $K_{s0}$ 

$$K_{s0} = [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2$$

$$\lg K_{s0} = -11,07$$

$$\Delta G = 15,10 \text{ kcal}$$

Die Konstanten von Dolomit bei  $I = 0$ 1.  $*K_{ps0}$ 

$$*K_{ps0} = [\text{Ca}^{2+}]^{1/2} \cdot [\text{Mg}^{2+}]^{1/2} \cdot p_{\text{CO}_2} \cdot [\text{H}^+]^{-2}$$

$$\lg *K_{ps0} = 9,03$$

$$\Delta G = -12,32 \text{ kcal}$$

2.  $+K_{s1}$ 

$$+K_{s1} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{HCO}_3^-]^4 \cdot p_{\text{CO}_2}^{-2}$$

$$\lg +K_{s1} = -13,20$$

$$\Delta G = 18,01 \text{ kcal}$$

3.  $K_{s0}$ 

$$K_{s0} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]^2$$

$$\lg K_{s0} = -18,22$$

$$\Delta G = 24,85 \text{ kcal}$$

4.  $*K_{s0}$ 

$$*K_{s0} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{Mg}^{2+}] \cdot \{[\text{H}_2\text{CO}_3]\}^2 \cdot [\text{H}^+]^{-4}$$

$$\lg *K_{s0} = 20,21$$

$$\Delta G = -27,56 \text{ kcal}$$

5.  $*K_{s1}$ 

$$*K_{s1} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{HCO}_3^-]^2 \cdot [\text{H}^+]^{-2}$$

$$\lg *K_{s1} = 2,43$$

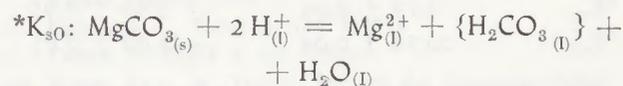
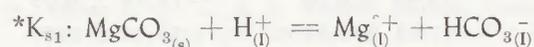
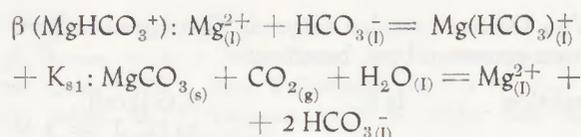
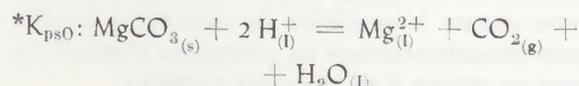
$$\Delta G = -3,31 \text{ kcal}$$

Übersicht über die Ergebnisse

Von Magnesit wurden folgende Löslichkeitskonstanten und dazugehörige Freie Reaktionsenthalpien gemessen bzw. berechnet:

| Reaktion                                   | lg K         | $\Delta G$ [kcal]<br>25 °C, I = 3 M |
|--|--------------|-------------------------------------|
| $*K_{ps0}$                                 | 9,58 ± 0,06  | -13,07 ± 0,08                       |
| $\beta$ (MgHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup> ) | 1,49 ± 0,07  | -2,03 ± 0,08                        |
| $+K_{s1}$                                  | -6,46 ± 0,06 | 8,81 ± 0,08                         |
| $K_{s0}$                                   | -8,07 ± 0,06 | 11,01 ± 0,08                        |
| $*K_{s1}$                                  | 1,56 ± 0,06  | -2,13 ± 0,08                        |
| $*K_{s0}$                                  | 10,77 ± 0,07 | -14,69 ± 0,09                       |
| $+*K_{s1}$                                 | 3,05 ± 0,07  | -4,16 ± 0,09                        |

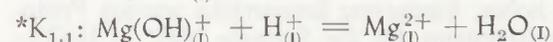
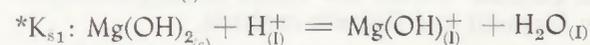
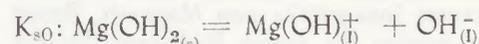
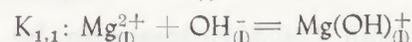
Es stehen dabei die Gleichgewichtskonstanten für folgende Reaktionen:



Von Brucit wurden folgende Gleichgewichtskonstanten und Freie Reaktionsenthalpien gemessen und berechnet:

| Reaktion   | lg K          | $\Delta G$ [kcal]<br>25 °C, I = 3 M |
|------------|---------------|-------------------------------------|
| $*K_{s0}$  | 16,58 ± 0,06  | -22,61 ± 0,08                       |
| $K_{1,1}$  | 4,48 ± 0,07   | -6,11 ± 0,09                        |
| $K_{s0}$   | -11,14 ± 0,07 | 15,19 ± 0,09                        |
| $K_{s1}$   | -6,66 ± 0,10  | 9,08 ± 0,10                         |
| $*K_{s1}$  | 7,56 ± 0,10   | -10,32 ± 0,10                       |
| $*K_{1,1}$ | 9,74 ± 0,07   | -13,19 ± 0,09                       |

Dabei stehen die Gleichgewichtskonstanten für folgende Reaktionen:



Weiters wird eine Möglichkeit gezeigt, mit Hilfe eines Kreisprozesses bei Kenntnis der Säurelöslichkeitskonstanten zweier Salze mit gleichem Kation, sowie der Freien Bildungsenthalpie des einen Salzes die Freie Bildungsenthalpie des anderen Salzes auszurechnen.

Für die Freie Bildungsenthalpie von Magnesit wird

$$\Delta G = -246,30 \pm 0,10 \text{ kcal}$$

erhalten.

Ebenfalls mit Hilfe eines Kreisprozesses wurde die Reaktionsenthalpie der Gleichung:



mit

$$\Delta G = -108,35 \pm 0,08 \text{ kcal (25 °C, I = 3 M)}$$

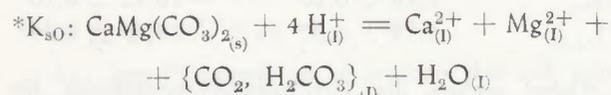
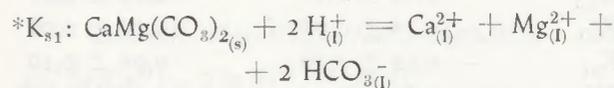
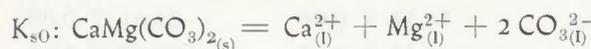
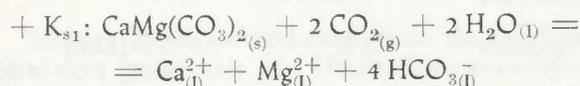
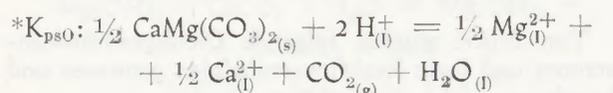
berechnet. Man erhält daraus das Normalpotential der Magnesiumelektrode Mg/Mg<sup>2+</sup> bei I = 3 M:

$$E_0 = 2349 \pm 2 \text{ mV}$$

Von Dolomit wurden folgende Gleichgewichtskonstanten gemessen bzw. berechnet:

| Reaktion    | lg K              | $\Delta G$ [kcal]<br>25 °C, I = 3 M |
|-------------|-------------------|-------------------------------------|
| * $K_{psO}$ | $9,08 \pm 0,04$   | $-12,39 \pm 0,05$                   |
| + $K_{s1}$  | $13,92 \pm 0,04$  | $-18,98 \pm 0,05$                   |
| $K_{sO}$    | $-17,14 \pm 0,04$ | $23,38 \pm 0,05$                    |
| * $K_{s1}$  | $2,13 \pm 0,04$   | $-2,90 \pm 0,05$                    |
| * $K_{sO}$  | $20,54 \pm 0,04$  | $-28,02 \pm 0,05$                   |

Die Gleichgewichtskonstanten stehen für folgende Reaktionen:



Aus den Löslichkeitskonstanten von Dolomit, Magnesit und Calcit sowie aus den Freien Bildungsenthalpien von Calcit und Magnesit wurde mittels eines Kreisprozesses die Freie Bildungsenthalpie von Dolomit mit

$$\Delta G = -518,37 \pm 0,10 \text{ kcal} \quad (25^\circ\text{C})$$

berechnet.

Für das System  $\text{Mg}^{2+}_{(l)} - \text{CO}_{2(g)} - \text{H}_2\text{O}_{(l)}$  und für Dolomit wurden aus den angeführten Löslichkeitskonstanten thermodynamische Zustandsdiagramme berechnet und gezeichnet.

Um eine Umrechnung der gemessenen und berechneten stöchiometrischen Konstanten in thermodynamische Konstanten durchzuführen, wird eine sehr einfache Möglichkeit gezeigt und zwar erfolgt die Umrechnung mit Hilfe eines Kreisprozesses, in den die Freie Bildungsenthalpie des untersuchten Salzes und das Normalpotential des entsprechenden Metalls eingesetzt wird.

Diese Arbeit wurde am Institut für Physikalische Chemie der Mont. Hochschule Leoben durchgeführt.

### Zusammenfassung

Neben verschiedenen Löslichkeitskonstanten bei hoher, konstanter Ionenstärke von Magnesit, Brucit und Dolomit wurden die Freien Bildungsenthalpien von Magnesit und Dolomit ermittelt.

Bei hoher, konstanter Ionenstärke wurden Prädominanzdiagramme für die Systeme  $\text{Mg}^{2+} - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$  und  $\text{Ca}^{2+} - \text{Mg}^{2+} - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$  berechnet und

gezeichnet, das Normalpotential der Elektrode  $\text{Mg}/\text{Mg}^{2+}$  ermittelt und die Komplexbildungskonstanten der Komplexe  $\text{MgOH}^+$  und  $\text{MgHCO}_3^+$  berechnet. Weiters wird eine einfache Möglichkeit gezeigt, stöchiometrische Konstanten mittels eines Kreisprozesses in thermodynamische Konstanten umzurechnen.

### Summary

Beside the different solubility constants at high constant strength of ions of magnesite, brucite and dolomite the free formation enthalpies of magnesite and dolomite were determined.

At high, constant strength of ions the predominance-diagrammes for the systems  $\text{Mg}^{2+} - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$  and  $\text{Ca}^{2+} - \text{Mg}^{2+} - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$  were calculated and de-

lineated, the normal potential of the electrode  $\text{Mg}/\text{Mg}^{2+}$  as well as the formation constants for the formation of the complexes  $\text{MgOH}^+$  and  $\text{MgHCO}_3^+$  were determined. Furthermore a simple way for the transformation of stoichiometric constants into thermodynamic constants by a cyclic process is shown.

### Resumé

Parmi différentes constantes de solubilité pour une force ionique élevée et constante de la giobertite, de la brucite et de la dolomie, on a déterminé les enthalpies libres de formation de la giobertite et de la dolomie.

Pour une force ionique élevée et constante, on a calculé et construit les diagrammes de prédominance

pour les systèmes  $\text{Mg}^{2+} - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$  et  $\text{Ca}^{2+} - \text{Mg}^{2+} - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ , déterminé le potentiel normal des électrodes  $\text{Mg}/\text{Mg}^{2+}$  et calculé les constantes de formation des complexes  $\text{MgOH}^+$  et  $\text{MgHCO}_3^+$ . On montre ensuite la possibilité de reconvertir les constantes stoechiométriques en constantes thermodynamiques au moyen d'un processus circulaire.

## Literaturverzeichnis

1. Schwarz, E.-Bergkampf, in R. Durrer, u. G. Volkert, Ferrolegierungen, Springer Verlag 1953, S. 13.
2. Richardson, F. D., u. J. H. E. Jeffes, J. Iron Steel Inst. **163**, 397 (1959).
3. Richardson, F. D., u. J. H. E. Jeffes, J. Iron Steel Inst. **171**, 165 (1952).
4. Richardson, F. D., u. J. H. E. Jeffes, J. Iron Steel Inst. **175**, 33 (1953).
5. Pearson, J., u. U. J. C. Ende, J. Iron Steel Inst. **175**, 52 (1953).
6. Porbaix, M., Atlas d'équilibres électrochimiques, Gauthier-Villars, Paris 1963.
7. Gamsjäger, H., H. U. Stuber, u. P. Schindler, Helv. Chim. acta **48**, 723 (1965).
8. Garrels, R. M., u. C. L. Christ, Solutions, minerals and equilibria, Harper and Row, 1966.
9. Sillén, L. G., Allg. prakt. Ch. **17**, 495 (1966).
10. Kelley, K. K. u. C. T. Andersen, Bur. Mines. Bull. **384** (1935).
11. Schwarz, E.-Bergkampf, Z. anorg. Ch. **206**, 317 (1932).
12. Schwarz, E.-Bergkampf, Gaswärme, **11**, 80 (1962).
13. Schwarz, E.-Bergkampf, Radex, 499, 1955.
14. Schindler, P., Chimia, **11**, 164 (1957).
15. Schindler, P., Chimia, **17**, 313 (1963).
16. Bronsted, J. N., Trans. Faraday. Soc. **23**, 416 (1927).
17. Biedermann, G. u. L. G. Sillén, Archiv Kemi **5**, 425, (1953).
18. Reinert, M., Dissertation 1965, Bern.
19. Forsling, W., S. Hietanen, u. L. G. Sillén, Acta chem. Scand. **6**, 901, (1952).
20. Biedermann, G., u. P. Schindler, Acta. chem. Scand. **11**, 731 (1957).
21. Jantsch, G., u. F. Zemek, Radex **3**, 110, (1944).
22. Brown, A. S., J. Amer. Chem. Sec. **56**, 646, (1934).
23. Jones, J. H., J. Phys. Kolloidchem. **51**, 516 (1947).
24. Nilson, G., T. Rengemo, u. L. G. Sillén, Acta chem. Scand. **12**, 868, (1958).  
Frydman, M., G. Nilson, T. Rengemo, u. L. G. Sillén, Acta chem. Scand. **12**, 878, (1958).
25. Sillén, L. G., u. A. E. Martell, Stability Constants of Metals-Ion-Complexes Special Publ. Nr. 17, The Chemical Society London 1964.
26. Bachmann, L., Radex **3**, 564, (1957).
27. Kahler, F., Radex **3**, 50, (1947).
28. Royen, P. u. M. Trömel, Berichte der Bunsengesellschaft für Physik. Chemie **9/10**, 908 (1963).
29. Haas, H., F. Kahler, u. K. Reischl, Radex, **1**, 47, (1958).
30. Rossini, F., u. Mitarb., Circ. Bur. Stand. Nr. 500 (1952).
31. Schindler, P., Helv. **42**, 577 (1959).
32. Latimer, W. M., Oxidations Potentials, Prentice Hall 2<sup>nd</sup> Ed. N. York (1961).
33. Langmuir, D., J. Geol. **73**, 746 (1965).
34. Giauque, W. F., J. Amer. Chem. Soc. **82**, 5517, (1960).
35. Marc, R. u. A. Simek, Z. anorg. Chem. **82**, 17, (1913).
36. Harker, R. I., u. O. F. Tuttle, Am. Jour. Sci. **253**, 209, (1955).
37. Budzinski, H., Fortschr. Mineralog. **39**, 31 (1961).
38. Medlin, W. L., Amer. Mineral. **44**, 799, (1959).
39. Merck, E., AG, Komplexometrische Bestimmungsmethoden, 3. Aufl., Darmstadt.
40. Haul, R. A. W., u. H. Heystek, Am Mineral. 1952, S. 166.
41. Biedermann, G., Rec. trav. chim. **57**, 716 (1956).
42. Garrels, R. M., M. E. Thompson, u. R. Siever, Am. J. Sci **258**, 402, (1960).
43. Horn, G., Dissertat., 1968 M. H. Leoben.