

269. Gustav F. Hüttig: Aktive Oxyde, 76. Mittel.¹⁾: Wolfgang Nestler: Die Kinetik des thermischen Zerfalles von Magnesit und die hierbei intermediär auftretenden chemischen Verbindungen. (Röntgenspektroskopische Untersuchungen von Otto Hnevkovsky.)

(Eingegangen am 26. Juni 1934.)

Der thermische Zerfall eines festen Körpers (z. B. MgCO_3) in eine feste und gasförmige Komponente (z. B. $\text{MgO} + \text{CO}_2$) stellt eine Reihe von aufeinanderfolgenden Vorgängen dar: Der eigentliche Zerfall der Moleküle an der Oberfläche oder im Innern der Krystalle, die Diffusion des entstandenen Gases zur Oberfläche der Krystalle bzw. zur freien Begrenzungsfläche der festen Phasen, der Abtransport der an dieser Oberfläche ankommenden Gasmoleküle; bei einer isothermen Versuchs-Führung kommt noch hinzu: die durch die endotherme Reaktion notwendig gewordene Wärme-Zufuhr von außen, die gleichmäßige Verteilung der Wärme über das System und die Wiederherstellung der durch die Reaktion gestörten Maxwell'schen Energie-Verteilung. Der Verlauf des Gesamt-Vorganges und dementsprechend auch die Reaktionsordnung werden diejenigen des am langsamsten verlaufenden Teilvorganges sein. Vom Standpunkt einer vorwiegend chemischen Betrachtungsweise interessieren ausschließlich die eigentlichen Zerfallsvorgänge; dies sind Eigenschaften der zerfallenden Substanz, und die die Zerfallsgeschwindigkeit kennzeichnenden Konstanten sind Naturkonstanten des betreffenden Stoffes; die übrigen Teilvorgänge sind vorwiegend von der Versuchs-Anordnung (wie z. B. Form und Menge des Bodenkörpers) bestimmt²⁾, und ihre Kenntnis ist daher an dieser Stelle von untergeordnetem Interesse.

Die nachfolgend beschriebenen „Vorversuche“ befassen sich mit der Aufstellung und Prüfung einer Versuchs-Anordnung, in welcher die eigentlichen Zerfallsvorgänge des Magnesits gemessen werden, d. h. also, in welcher der reine Zerfallsvorgang langsamer verläuft als die übrigen Teilvorgänge.

Vorversuche.

Die Geschwindigkeit des thermischen Zerfalls wurde stets so gemessen, daß der in definierter Weise gepulverte Magnesit in ein zylindrisches Wägegöläschen eingewogen wurde. Das Wägegöläschen war mit einem konischen Schliff verschließbar, der eine kleine, kreisrunde Öffnung trug. Je nach der Stellung des Schliffes war der Inhalt des Wägegöläschens mit der Umgebung in Verbindung (z. B. während des Versuches) oder von derselben abgeschlossen (z. B. während der Wägung). Zu Beginn des Versuches wurde das Wägegöläschen rasch in einen dauernd evakuierten Raum gesenkt, der mit Hilfe eines elektrischen Ofens von hoher Wärme-Kapazität auf der konstanten Versuchs-Temperatur gehalten wurde. Nach Ablauf einer gemessenen Zeit wurde das Wägegöläschen ebenso rasch wieder aus dem Reaktionsraum herausgehoben, worauf der Gewichtsverlust bestimmt wurde.

¹⁾ 75. Mittel.: G. F. Hüttig, D. Zinker u. H. Kittel, *Ztschr. Elektrochem.* **40**, 306 [1934].

²⁾ Ein diesbezüglich umfangreiches experimentelles Material ist enthalten in der 71. Mittel.: S. Škramovský, R. Forster u. G. F. Hüttig, *Ztschr. physikal. Chem.* (B) **25**, 1 [1934].

Dadurch, daß verschiedene, jedoch untereinander ungefähr gleich große Einwagen desselben Präparates während verschiedener Zeiten der Zersetzungstemperatur ausgesetzt wurden, war es möglich, ein Bild von den Zersetzungsgeschwindigkeiten während des gesamten Zersetzungsvorganges zu erhalten.

Die Einzelheiten der Versuchs-Anordnung sind aus der Fig. 1 ersichtlich³⁾: In dem elektrischen Ofen 1 befindet sich der große Metallblock 2, in dessen zentrale Bohrung das Reaktionsgefäß eingesetzt ist. Der schmale Raum zwischen Metallblock und Reaktionsgefäß ist mit Metallpulver ausgefüllt. Der Ofen selbst und ebenso der obere Abschluß des Metallblockes sind mit einem guten Wärme-Isolator umgeben. In einer seitlichen schmalen Bohrung des Metallblockes ist das Thermometer 3 eingesetzt. Eine Reihe von Sonderversuchen brachte den Beweis, daß dieses Thermometer die gleichen Temperaturen und den gleichen Temperaturgang zeigt, wie ein zentral im Innern des Reaktionsgefäßes aufgehängtes Thermometer. Das mit der Substanz beschickte Wägegöläschen 4 hängt an einem Metallfaden, mit Hilfe dessen es im Vakuum in den Ofen gesenkt und bis zur Höhe des Glasschliffes 5 wieder aus dem Ofen herausgehoben werden kann. Dieser Vorgang wird so bewerkstelligt, daß das obere Ende des Metallfadens in einer Messingwinde befestigt ist, welche nach Art eines Glashahnes in dem Glashahn-Gehäuse drehbar ist. Die Reibungsfläche Metall/Glas hat sich als einwandfrei vakuum-dicht erwiesen, wenn zur Schmierung ein steifes Fett verwendet wurde.

Da bei einer solchen Versuchs-Anordnung der sich zersetzende Körper dauernd unter Vakuum steht, ist die Sicherheit gegeben, daß der in einem Abtransport der gasförmigen Zersetzungsprodukte bestehende Vorgang mit maximaler Geschwindigkeit vor sich geht, und daß irgendwelche Gegenreaktionen nicht stattfinden können. Eine grundsätzliche Schwierigkeit bietet hingegen in festen, nicht metallischen (also die Wärme schlecht leitenden) Systemen die Forderung nach einem hinreichend raschen Ausgleich der Wärme zwecks dauernder Erhaltung der konstanten Außentemperatur im festen Bodenkörper. Die in dieser Richtung gehenden Bedenken veranlaßten uns, zwei Versuchs-Anordnungen zu prüfen, die wir im nachfolgenden mit A und B unterscheiden wollen. In der Versuchs-Anordnung A wurde die Substanz in das Wägegöläschen so eingewogen, wie es in der quantitativen analytischen Chemie üblich ist. In der Versuchs-Anordnung B wurde dafür gesorgt, daß die Substanz als möglichst dünner, gleichmäßiger Belag von großer Oberfläche an der Innenwandung des Wägegöläschens anhaftete. Von der letzten Anordnung konnte erwartet werden, daß sie einem raschen Wärme-Ausgleich die weitaus geringeren Widerstände entgegensetzte⁴⁾.

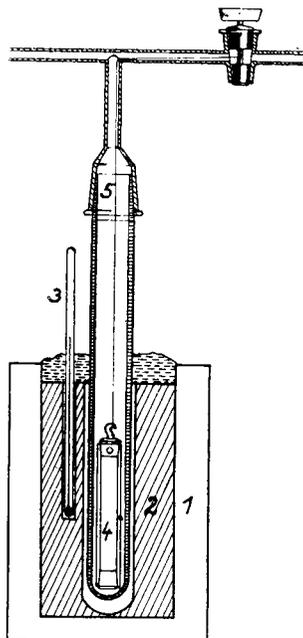


Fig. 1.

³⁾ vergl. a. die auf demselben Prinzip gegründete, aber einfachere Anordnung in der 54. Mitteil.: G. F. Hüttig, A. Meller u. E. Lehmann, *Ztschr. physikal. Chem.* (B) **19**, 4 [1932]; Anordnung 1b.

⁴⁾ Ein solches Prinzip ist auch von A. Claassen u. C. F. Veenemans, *Ztschr. Physik* **80**, 344 [1933], angewendet worden.

Der feine Überzug wurde hergestellt, indem ein Magnesit-Pulver von definierter Teilchengröße mit so viel Methanol vermischt (nicht verrieben, da die Teilchengröße unverändert erhalten bleiben soll!) wurde, daß eine zähflüssige Masse entstand. Diese ließ man auf die Wandungen eines Wägegläschens auftropfen, welches sich von dem vorhin beschriebenen nur dadurch unterschied, daß der Boden mit einem konischen Schliff verschlossen war. Durch Drehen des Wägegläschens erreicht man eine gleichmäßige Verteilung der Substanz auf den Innenwandungen. Gleichzeitig wird durch das beiderseitig geöffnete Wägegläschen zwecks Entfernung des Methanols Luft hindurchgelassen, und schließlich werden die letzten Methanol-Reste im Vakuum unter gelindem Erhitzen beseitigt. Daß auf diese Weise die Geschwindigkeit des Wärme-Austausches tatsächlich wesentlich verbessert wird, zeigen die Ergebnisse der folgenden Orientierungsversuche: In einen auf 490° vorgeheizten Ofen wurde ein Wägegläschen eingeführt, welches a) ungefüllt, b) mit einer Magnesit-Einwaage, entsprechend der Versuchs-Anordnung A, und c) mit der gleichgroßen Magnesit-Einwaage, entsprechend der Versuchs-Anordnung B, beschickt war. Es dauerte bei a) 3, bei b) 10 und bei c) $3\frac{3}{4}$ Min., bevor das im Innern des Wägegläschens befindliche Thermometer die Temperatur von 480° anzeigte. Die Wärme-Leitfähigkeit innerhalb des Bodenkörpers kann also in der Versuchs-Anordnung B etwa um eine Zehnerpotenz günstiger als in der Versuchs-Anordnung A angenommen werden.

Das in der Versuchs-Anordnung B der für die beobachtete Geschwindigkeit maßgebende Vorgang tatsächlich der eigentliche Zerfallsvorgang ist, und daß das Gegenteil hiervon für Versuchs-Anordnung A zutrifft, wird durch die Ergebnisse der folgenden Versuchsreihe zumindest sehr wahrscheinlich gemacht:

Für diese Versuchsreihe wurde der Magnesit I aus Mayrhofen in Tirol verwendet. Analyse: In HCl unlöslicher Rückstand: 0.81 %, $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$: 0.64 %, CaO: 0.46 %, MgO: 47.42 %, Glühverlust: 50.67 %. Das Ausgangsmaterial wurde in der Achat-Reibschale gepulvert und nachher $\frac{1}{2}$ Stde. in der mechanischen Reibmaschine gemahlen. Dem Mikro-photogramm (181.5-fache Vergrößerung) entnimmt man, daß dieses Präparat aus kristallisierten Bruchstücken mit einem zwischen 3×10^{-3} und 0.5×10^{-3} cm liegenden Durchmesser besteht. Außerdem ist in geringen Mengen ein feiner Staub vorhanden, bestehend aus Teilchen mit einem Durchmesser zwischen 10^{-4} bis 10^{-5} cm. Das Mikro-photogramm des auf der Glaswandung anhaftenden Belages (Versuchs-Anordnung B) zeigt, daß die einzelnen Teilchen zu einem dichten Konglomerat vereinigt sind, welches bei dieser Vergrößerung das Aussehen einer stark zerklüfteten Felswand hat.

Bei dieser Versuchsreihe galt es zu prüfen, wie sich eine innige Zumischung eines Pulvers von guter Wärmeleitfähigkeit (Metallpulver) auf die beobachtete Zersetzungs-Geschwindigkeit auswirkt, wobei selbstverständlich mit der Möglichkeit gerechnet werden mußte, daß diese Zumischung außer einer Vergrößerung der Geschwindigkeit im Wärme-Ausgleich auch spezifische katalytische Beschleunigungen durch Berührungs-Katalyse hervorrufen kann. Die Einzelversuche wurden in einer untereinander streng vergleichbaren Weise durchgeführt. Die Versuchs-Temperatur betrug überall 500° . In der nachfolgenden Tabelle ist unter n die Anzahl Mole CO_2 angegeben, welche auf 1 Mol MgO nach einer Zersetzungsdauer von 30 Min. im Bodenkörper noch enthalten waren. In der mit % überschriebenen Kolonne ist der entsprechende Anteil des während des Zerfalls ausgetriebenen Kohlendioxyds in Prozenten der Einwaage angegeben. Die Berechnungen sind so ausgeführt, als ob 100-proz. MgCO_3 vorliegen würde.

Tabelle 1.

Nr.	Versuchs- Anord- nung	Einwaage (g Mag- nesit)	Zugemischt. Menge (g Fremdkörper)	n	%
1	A	1.000	0	0.905	4.93
2	A	0.500	0	0.903	5.06
3	A	0.500	1 g unversilbert. Messingspäne	0.897	5.36
4	A	0.500	1 g versilbert. „	0.906	4.82
5	A	0.500	2 g „ „	0.883	6.16
6	A	0.500	2 g „ „	0.884	6.06
7	A	0.500	4 g „ „	0.756	12.70
8	A	0.500	6 g „ „	0.753	12.84
9	A	0.500	6 g unversilbert. „	0.644	18.54
10	A	0.500	6 g versilbert. „	0.791	10.88
			90' über Bunsen-Brenner geglüht)		
11	B	0.8227 (angeteigt mit Äthylalkohol)	0	0.799	10.45
12	B	1.7547 (angeteigt mit Methanol)	0	0.799	10.44

Das Versilbern der Messingspäne erfolgte durch Übergießen derselben mit einer wäßrigen Silbernitrat-Lösung und nachheriges Dekantieren, Waschen und kurzes Erhitzen bis zur Rotglut.

Der Vergleich der Versuche Nr. 5 mit 6 zeigt die strenge Reproduzierbarkeit der Ergebnisse. Der Vergleich der Nr. 1 bzw. 2 mit allen folgenden Versuchen lehrt, daß die Zumischung des Metalles (abgesehen von kleineren Zusätzen wie bei Versuch Nr. 4) die Zerfalls-Geschwindigkeit vergrößert, daß aber auch eine größere Zerfalls-Geschwindigkeit in der Versuchs-Anordnung B ohne irgendwelche Zusätze beobachtet wird. Die Versuche Nr. 3 und 4 bzw. 9 und 8 unterscheiden sich voneinander nur dadurch, daß in den ersten Fällen unversilberte, in den letzteren versilberte Messingspäne verwendet wurden; wenn bei dem Zusatz unversilberter Messingspäne eine größere Zersetzungs-Geschwindigkeit beobachtet wird, so kann dies unmöglich darauf beruhen, daß hier eine günstigere Wärme-Leitfähigkeit vorliegt; es muß vielmehr angenommen werden, daß den unversilberten Messingspänen eine zusätzliche, spezifisch katalytische Wirksamkeit zukommt. Aus dem Vergleich der Nr. 4, 5 und 7 geht hervor, daß die Zerfalls-Geschwindigkeit mit der Größe des Metall-Zusatzes wächst. Dies geht aber nicht unbegrenzt weit. Der Vergleich der Versuche Nr. 7 und 8 zeigt, daß ein Zusatz von 4 g bereits die gleiche Wirkung ausübt, wie ein solcher von 6 g. Der Zusatz von 4 g genügt also, um den Wärme-Austausch (und allenfalls noch sonstige zusätzliche Wirkungen) so zu beschleunigen, daß ihre Geschwindigkeit nicht mehr für die Geschwindigkeit des Gesamtverlaufes maßgebend ist und weitere Verbesserungen der Wärme-Leitfähigkeit in der Geschwindigkeit des Gesamtverlaufes nicht mehr zum Ausdruck kommen. Durch längeres Glühen der versilberten Messingspäne wird wohl kaum an ihrer Wärme-Leitfähigkeit etwas geändert. Trotzdem zeigt der Vergleich der Versuche Nr. 8 und 10, daß diese Vorbehandlung etwas (nicht viel) herabmindernd auf die beschleunigende Wirkung bei der Zerfalls-Geschwindigkeit wirkt. Es muß angenommen werden, daß auch die versilberten Messingspäne eine, wenn auch vermutlich geringe, spezifische katalytische Wirksamkeit haben, welche ihnen bei längerem Glühen genommen wird. Der Vergleich der

Versuche Nr. 10 und 11 zeigt, praktisch vollständige Identität der Resultate. Da bei Nr. 11 (etwa im Vergleich zu Nr. 1 oder 2) die größere Zerfalls-Geschwindigkeit nur in einer Verbesserung der Wärme-Leitfähigkeits-Verhältnisse bestehen konnte, und da die hier beobachteten Werte gleich denjenigen sind, die mit einem großen, zur Behebung der Wärme-Leitfähigkeits-Störungen sicher ausreichenden Metall-Zusatz ausgeführt wurden (wobei eine etwa noch immer vorhandene spezifische katalytische Wirksamkeit die beobachtete Geschwindigkeit nur erhöhen, aber niemals erniedrigen könnte), so glauben wir mit Sicherheit annehmen zu dürfen, daß die in der Versuchs-Anordnung B erhaltenen Werte nicht von der Geschwindigkeit des Wärme-Austausches beeinflußt sind, sondern die Geschwindigkeit der eigentlichen isothermen Zerfallsvorgänge wiedergeben. Diese Schlußfolgerung wird weiter gestützt durch die Tatsache, daß der prozentuale Zerfall unabhängig von der Größe der Einwaage ist (vergl. Nr. 11 und 12).

Von diesen Gesichtspunkten aus sind die folgenden Hauptversuche in der Versuchs-Anordnung B ausgeführt. Wie die Zersetzungs-Geschwindigkeit (Wärme-Leitfähigkeit) von der Menge des zugesetzten Metallpulvers abhängt, ist aus der Fig. 2 ersichtlich, in welcher die Ergebnisse der Versuche Nr. 2, 4, 5, 6, 7 und 8 vereinigt sind. Auf der Ordinaten-Achse sind (von oben nach unten) die n -Werte, auf der Abszissen-Achse die Anzahl g des zugesetzten Metallpulvers aufgetragen. Man sieht, daß ein Zusatz bis zu 1 g unserer versilberten Messingspäne zu 0.5 g Magnesit keine Veränderung in der Wärme-Leitfähigkeit bewirkte.

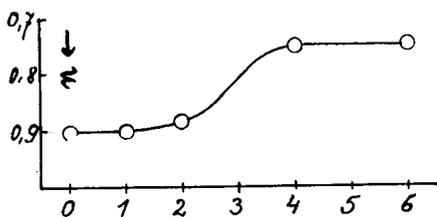


Fig. 2.

Ein solches Verhalten ist erklärlich, wenn man annimmt, daß die einzelnen Metallteilchen in diesen Konzentrationen sich noch nicht untereinander berühren, und daß die Wärme-Übertragung auch hier noch durch die Magnesit-Teilchen hindurchgehen muß. Eine Steigerung des Metallpulver-Zusatzes über 1 g hinaus, führte zu einem raschen Ansteigen der Zersetzungs-Geschwindigkeiten. Ein über 4 g hinausgehender Zusatz bewirkte jedoch keinen weiteren Anstieg. Offenbar genügt ein solcher Zusatz, um praktisch die gesamte Wärme-Leitfähigkeit von dem Metall bewerkstelligen zu lassen, an welcher Sachlage auch weitere Metall-Zusätze nichts mehr ändern.

Wie wichtig für eine ausreichende Wärme-Leitfähigkeit das unmittelbare Festhaften des Bodenkörpers an der Gefäßwand ist, lehrt folgender Versuch: Aus dem Magnesit II (ein sehr reiner, krypto-krystalliner Magnesit aus Frankenstein in Schlesien) wurde ein Plättchen herausgeschliffen (Gewicht 0.1735 g), dessen Dicke 0.5–1 mm war, was also etwa der Dicke des Belages in der Versuchs-Anordnung B entspricht. Dieses Plättchen wurde, nachdem es oberflächlich mit Salzsäure angeätzt, gewaschen und getrocknet war, in das Wägegölchen gestellt und die Zersetzung bei 530° durchgeführt. Nach 30 Min. hatte der Bodenkörper eine Zusammensetzung entsprechend der Formel MgO , 0.823 CO_2 . In der Versuchs-Anordnung B zerfällt der Stoff unter sonst gleichen Bedingungen bis zu einer Zusammensetzung entsprechend MgO , 0.414 CO_2 .

Wie in einem großen, kompakten Krystall-Konglomerat, bei welchem die zugeführte Wärme von der Oberfläche allmählich gegen die Mitte vordringt, die Reaktion fortschreitet, zeigt der folgende Versuch: Ein kubisches Korn (Gewicht 0.2634 g) des Magnesits II wurde 240 Min. bei 530° zersetzt. Der Bodenkörper entsprach hierauf einer Zusammensetzung MgO , 0.260 CO_2 . Nach dieser teilweisen Zersetzung wurde das Korn bis zur Mitte abgeschliffen und mit Eosin angefärbt. Erfahrungsgemäß wird Magnesiumoxyd von Eosin intensiv rot gefärbt, Magnesiumcarbonat wird hingegen gar nicht angefärbt. Auf dieser Grundlage zeigte es sich, daß nur die äußere Schale bis zu einer Tiefe von etwa 1 mm in Magnesiumoxyd umgewandelt war, während der innere Kern noch unverändert vorlag.

Hauptversuche.

Diese Hauptversuche bezweckten, die Kinetik des eigentlichen Zerfalls-Vorganges bei verschiedenen Temperaturen zu studieren. Die einzelnen Versuchs-Reihen wurden bei 530°, 520°, 510° und 490° in der Versuchs-Anordnung B ausgeführt. Die Ergebnisse sind in der Fig. 3 graphisch wieder-

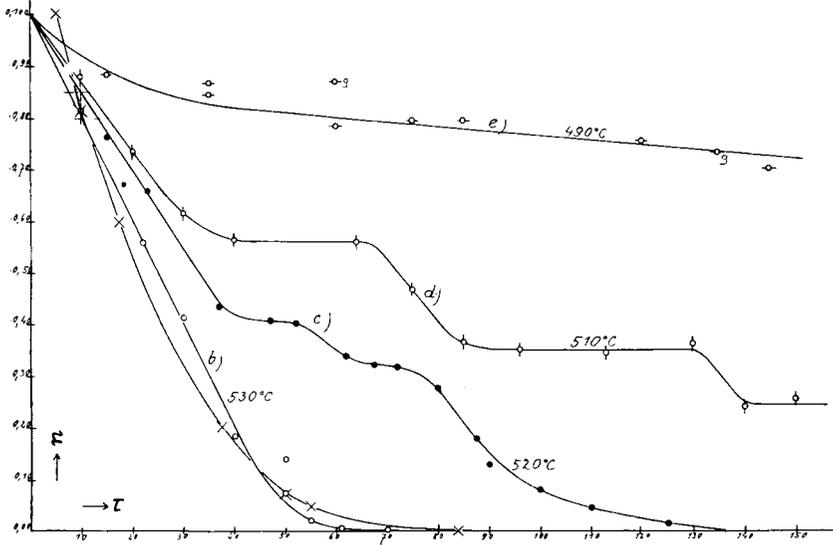


Fig. 3.

gegeben. Auf der Abszissen-Achse ist die Zeit τ (Min.) aufgetragen, bei welcher der Bodenkörper die auf der Ordinaten-Achse durch den Wert n gekennzeichnete Zusammensetzung hatte. Sämtliche Versuche sind mit dem Magnesit I (vergl. Vorversuche) ausgeführt, nur bei der bei 530° ausgeführten Versuchs-Reihe wurde bei einzelnen Versuchen (in der Figur kenntlich gemacht) Magnesit II verwendet. Die Einwaage bei jedem Einzelversuch betrug 0.5–1.2 g.

Die Versuchs-Ergebnisse sind verschiedentlich kontrolliert worden, so daß bezüglich ihrer Richtigkeit und Reproduzierbarkeit kein Zweifel besteht. Überdies sind von den teilweisen Abbauprodukten der bei 510° ausgeführten Versuchs-Reihe Debyeogramme (Pulver-Aufnahmen) aufgenommen worden. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 2.

Nr.	MgCO ₃			4MgCO ₃ , 3MgO			2MgCO ₃ , 3MgO			MgCO ₃ , 3MgO			MgO		
	2 θ°	Inten- sität	Breite	2 θ°	Inten- sität	Breite	2 θ°	Inten- sität	Breite	2 θ°	Inten- sität	Breite	2 θ°	Inten- sität	Breite
1	27.0	IV	b	27.6	I	b	34.2	II	m	27.0	I	m	30.1	I	m
2	29.4	I	s	31.6	II	b	37.9	III	b	31.4	II	m	34.2	II	m
3	31.6	V	b	35.0	II	m	41.7	V	b	34.7	II	m	35.7	I	b
4	35.2	III	b	38.6	II	b	46.0	III	b	37.9	II	m	41.4	II	m
5	38.5	I	b	41.6	III	b	49.8	II	b	41.5	V	b	42.9	I	s
6	41.5	IV	b	42.8	V	m	55.0	V	b	46.8	II	m	47.3	II	m
7	45.0	III	b	46.9	III	s	60.6	II	m	49.5	II	m	49.8	III	b
8	50.0	I	s	50.4	II	b	62.8	I	m	52.6	II	m	55.4	V	b
9	52.0	IV	b	54.9	IV	b	70.0	IV	b	55.0	IV	b	60.1	II	m
10	55.4	II	b	61.1	II	m	81.3	III	b	60.0	II	m	72.9	III	b
11	57.5	I	m	63.5	II	m	87.5	II	m	62.9	I	s	75.3	I	s
12	60.3	II	m	67.6	I	b	90.0	I	s	67.0	I	s	81.8	V	b
13	63.5	II	b	70.6	IV	m	91.9	II	s	69.9	III	m	88.2	I	s
14	67.1	III	b	82.0	III	b	93.5	II	s	81.1	II	b	90.5	I	s
15	70.2	II	m	88.3	II	s	101.9	II	m	87.5	I	s	93.3	II	m
16	73.5	II	b	92.6	II	s	108.1	I	s	89.9	I	s	100.4	III	m
17	77.5	I	b	94.0	II	s	110.9	II	m	92.0	I	s	106.5	IV	m
18	85.0	I	m	102.6	II	m	123.5	I	m	93.2	I	s	114.0	I	s
19	88.4	II	m	108.5	I	m	130.9	III	m	102.0	I	s	119.5	I	s
20	89.6	II	m	111.6	II	m	134.0	I	m	108.0	I	s	128.2	I	s
21	100.2	I	s	124.3	II	m	—	—	—	111.0	I	s	131.9	I	s
22	102.2	I	m	131.4	III	m	—	—	—	123.6	I	s	134.8	IV	m
23	108.5	III	b	135.0	II	m	—	—	—	131.0	II	m	138.3	II	s
24	114.0	I	s	—	—	—	—	—	—	135.0	I	m	—	—	—
25	115.9	I	s	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
26	121.4	I	m	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
27	127.4	I	m	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Die Präparate wurden sofort nach ihrer Herstellung zerdrückt, aber nicht gerieben und mit Kollolith-Harz (von Voigt & Hochgesang in Göttingen) im Gewichts-Verhältnis 1:1 vermengt und zu Stäbchen von etwa 0.4 mm Durchmesser geformt. — Unfiltrierte Eisen-Strahlung. — Durchmesser der Kamera = 57.3 mm. — Spannung = 40000 Volt. — Stromstärke = 10 mA. — Belichtungszeit durchschnittlich 8 Stdn. — In Tabelle 2 bedeutet θ den Winkel zwischen dem primären und dem abgelenkten Strahl. Die römischen Ziffern bezeichnen die Intensität, wobei I = sehr schwach, II = schwach, III = mittelstark, IV = stark und V sehr stark bedeutet. In der dritten Kolonne bedeutet b = breit, m = mittelbreit, s = schmal.

Lagert ein teilweise abgebautes Produkt während etwa 3 Wochen in einem allseitig abgeschlossenen Raum bei 15—20°, so ändert sich sein Debyeogramm nicht.

Die bei 530° aufgenommene Zerfalls-Isotherme (Fig. 3) zeigt, daß sich in gleichen Zeiten gleiche Mengen Magnesit zersetzen. Der beobachtete Zerfalls-Vorgang läßt sich durch die Gleichung τ (Min.) = 54—54 n, also $-dn/d\tau = 0.0185 =$ konstant wiedergeben, wobei nur etwa die letzten 0.08 Mole CO₂ langsamer ausgetrieben werden, als es dieser Gleichung entspricht. Eine Gleichung entsprechend einem Reaktionsverlauf der $\frac{2}{3}$ -Ordnung z. B. τ (Min.) = 83.7—78.9 n^{1/3} (Verlauf in der Fig. 3 mit × bezeichnet) kann keineswegs die beobachteten Daten wiedergeben. Im Verein mit unseren früheren Er-

fahrungen und den Ergebnissen einiger Vorversuche könnte dieses Verhalten so gedeutet werden, daß die Zersetzung in der unmittelbar an das Reaktionsgefäß anhaftenden Fläche beginnt und mit gleichförmiger Geschwindigkeit senkrecht zur Gefäßwandung fortschreitet. Da die letzte, von der Zersetzung ergriffene (das ist die innerste) Schicht bei dieser Anordnung B praktisch die gleiche Oberflächen-Ausdehnung hat wie die äußerste Schicht, würde ein Reaktionsverlauf nullter Ordnung ($-dn/d\tau = k \cdot n^0$) resultieren⁵⁾. Der gleiche Vorgang führt zu einer Reaktion der $2/3$ -Ordnung ($-dn/d\tau = k' \cdot n^{2/3}$), wenn die Zersetzung an einem kompakten Körper von der Oberfläche ausgehend, gegen den Mittelpunkt fortschreitet. Ein solches Verhalten ist von uns an den Zersetzungs-Vorgängen des Zinkcarbonats in der Anordnung A beobachtet worden⁶⁾. Es soll hier ausdrücklich betont werden, daß die Zuständigkeit der $2/3$ -Ordnung für sich allein keineswegs eine Entscheidung darüber gestattet, ob die Zersetzung die Oberfläche eines jeden Einzelkrystalliten erfäßt und gegen die Krystallmitten fortschreitet, oder ob die gesamte Einwaage bei diesem Vorgang als Einheit anzusehen ist⁷⁾. Auf Grund unserer beiden letzten Vorversuche und auch aus Vergleichen über den Zahlenwert der Geschwindigkeitskonstanten bei verschiedener Anordnung muß für den gepulverten und gepreßten oder aus einer Aufschlammung eingetrockneten Magnesit der letztere Sachverhalt gefolgert werden.

Ein ganz anderer Verlauf der Zersetzungs Vorgänge prägt sich in der bei 510° aufgenommenen Isotherme aus. Es gibt hier lange Zeiten, während derer der Zersetzungs Vorgang vollständig ausbleibt. Diese, in der Fig. 3 durch horizontale Äste gekennzeichneten Zustände wurden beobachtet bei $n = 0.56$, $n = 0.35$ und $n = 0.25$. Formelmäßig würde dies einer Reihe von der Zusammensetzung **3 MgO, 4 MgCO₃** ($n = 0.57$), **3 MgO, 2 MgCO₃** ($n = 0.40$) und **3 MgO, 1 MgCO₃** ($n = 0.25$) entsprechen. Die Formel **3 MgO, 2 MgCO₃** weicht mit $n = 0.40$ von dem bei 510° beobachteten Wert ($n = 0.35$; bei der bei 520° aufgenommenen Isotherme wird eine Haltezeit genau bei $n = 0.40$ beobachtet), mehr ab, als es den Fehlergrenzen entspricht; hier würde die Formel **2 MgO, 1 MgCO₃** ($n = 0.33$) die Beobachtung einwandfreier wiedergeben. Für die Deutung dieser Beobachtungen ist der Umstand wichtig, daß auch noch in dem bis $n = 0.25$ abgebauten Präparat röntgenspektroskopisch keine Aggregate von Magnesiumoxyd nachweisbar sind, daß hingegen das Gitter des Magnesiumcarbonats auch bei diesem weitgehend abgebauten Produkt vorhanden ist, wobei allerdings einzelne Debyeogramm-Linien deutliche, die Fehlergrenzen überschreitende Verschiebungen während des Abbaues erleiden und bei den schwächeren Linien auch Aufspaltungen bzw. Vereinigungen in Erscheinung treten.

Für die nähere Deutung dieser Vorgänge bieten sich Analogien zu den in rechtwinkligen Stufen verlaufenden Adsorptions- und Desorptions-Iso-

⁵⁾ Für das Zustandekommen des Reaktionsverlaufes nullter Ordnung ist hier allerdings auch eine andere Erklärungs-Möglichkeit denkbar, auf die einstweilen nicht näher eingegangen werden soll.

⁶⁾ 54. Mitteil.: G. F. Hüttig, A. Meller u. E. Lehmann, Ztschr. physikal. Chem. (B) **19**, 12 [1932], Abschn. 6.

⁷⁾ vergl. hierzu: 65. Mitteil.: A. Meller u. G. F. Hüttig, Ztschr. physikal. Chem. (B) **21**, 382 [1933].

thermen von Burrage⁸⁾, aber auch zu den Erscheinungen über die Resistenz-Grenzen von Tammann⁹⁾ an. Man wird aber die durch die Haltezeiten gekennzeichneten Bodenkörper als einheitliche stöchiometrisch-chemische Verbindungen ansprechen müssen. Tritt an einer Stelle des Magnesit-Gitters ein Kohlendioxyd-Molekül aus, so werden die in der Umgebung der freigewordenen Stelle verbliebenen Carbonatgruppen sich zu einer Anordnung zusammenschließen, welche zwar thermodynamisch weniger stabil als die ungestörten Gitterteile ist, aber eine größere Aktivierungswärme, d. h. eine geringere Zerfalls-Geschwindigkeit, besitzt. Der Zerfalls-Vorgang wird sich zunächst also immer in der gleichen Weise über die völlig intakten Gitterteile fortpflanzen. Es bleibt eine einheitliche Phase zurück, deren Gittergerüst im wesentlichen noch dasjenige des Magnesits ist, nur daß ein stöchiometrischer (wenn auch vielleicht nicht immer in einem sehr einfachen Verhältnis zum Gesamt-magnesium stehender) Anteil des Kohlendioxyds im Bodenkörper fehlt. Damit ist die erste Zerfallsstufe erreicht. Es bedarf nun einer gewissen Inkubationszeit, bevor diese Zwischenverbindung in ähnlicher Weise wie früher zur nächst niederen Zerfallsstufe übergeht. Solche verhältnismäßig lange Inkubationszeiten von Bodenkörpern, welche unter Bedingungen entstanden sind, unter denen sie sich schließlich wieder weiter zersetzen müssen, sind von uns in zahlreichen Versuchen an dem System $\text{CuSO}_4/\text{H}_2\text{O}^{10)}$ beobachtet worden. Hierbei ist es für das Wesen des Vorganges belanglos, daß etwa das nach einer längeren Inkubationsfrist weiter zerfallende Kupfersulfat-Trihydrat unter irgendwelchen anderen Bedingungen ein eigenes Existenzgebiet besitzt, während beispielsweise das sich in kinetischer Beziehung analog verhaltende 3MgO , 4MgCO_3 (und ebenso die anderen basischen Magnesiumcarbonate) unter keinen Bedingungen ein stabiles Existenzgebiet besitzen. Natürlich lassen sich wesentliche Teile dieses Vorstellungskreises auch an Hand der von P. Pfeiffer¹¹⁾ auf das Krystallgitter übertragenen komplex-chemischen Anschauungen erläutern. In bezug auf 1 Mg-Atom, das als Zentralatom gedacht ist, stehen die koordinierten CO_3 -Gruppen in verschiedenen Abständen, sind also sicher mit verschieden großer Kraft gebunden. Der Übergang von einer Zerfallsstufe zur nächsten verläuft (soweit dies aus unseren Beobachtungen feststellbar ist) auch wieder nach Reaktionen nullter Ordnung.

Die bei 520° beobachtete Isotherme zeigt eine Zwischenstellung zwischen dem Ablauf wie er für die bei 510° und die bei 530° ausgeführte Isotherme beobachtet wurde. Nach den obigen Darlegungen muß angenommen werden, daß die Geschwindigkeit, mit welcher sich die Zersetzung in der Masse fortpflanzt, kleiner ist als die Geschwindigkeit, mit welcher die einzelnen Zerfallsprodukte weiter zerfallen. Eine etwa noch vorhandene Phasen-Verschiebung im Ablauf dieser beiden Vorgänge kann nur am Anfang und am Ende des Zerfalls als eine Abweichung von der nullten Reaktionsordnung in Erscheinung

⁸⁾ L. J. Burrage, Journ. physical Chem. **37**, 41; C. **1933**, I 2380 und andere Veröffentlichungen.

⁹⁾ G. Tammann, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **107**, 1 [1919].

¹⁰⁾ 74. Mitteil. I. c. Vergl. auch die prinzipiell gleiche Erscheinung bei der Alterung von Aluminiumoxydhydrat-Gelen: R. Fricke u. K. Meyring, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **214**, 271 [1933].

¹¹⁾ P. Pfeiffer, Naturwiss. **8**, 984 [1920]; Ztschr. angew. Chem. **34**, 350 [1921] u. a. O.

treten, wie dies bei der Entfernung der letzten Anteile Kohlendioxyd auch tatsächlich beobachtet wurde. Die bei 490° beobachtete Isotherme ist mit Rücksicht auf die bei dieser Temperatur viel zu langsam verlaufende Zersetzung nicht genügend weit geführt worden. Man kann vermuten, daß hier die die 510° -Isotherme charakterisierenden Erscheinungen noch ausgeprägter auftreten würden.

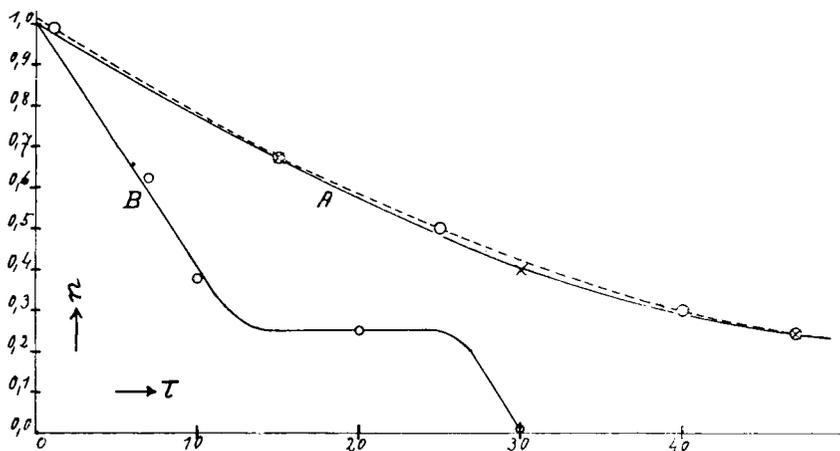


Fig. 4.

Daß diese Erscheinungen in enger Beziehung zu den Merkmalen des Krystallgitters stehen, zeigt auch die Tatsache, daß es möglich ist, bei dem dem Magnesiumcarbonat ähnlich krystallisierenden Zinkcarbonat unter analogen Umständen ein gleiches Verhalten zu beobachten. Ein Smithsonit nach Herkunft und Vorbehandlung gleich denjenigen, die in den Veröffentlichungen von Hüttig, Meller und Lehmann (l. c.) verwendet wurden, zeigt in der Anordnung A bei 415° den bereits bekannten Zerfalls-Verlauf (Fig. 4, Kurve A), wohingegen in der Anordnung B (Fig. 4, Kurve B) bei derselben Temperatur eine Haltezeit entsprechend einem Bodenkörper von der Zusammensetzung $3 \text{ ZnO}, 1 \text{ ZnCO}_3$ beobachtet wird. Wir müssen also auch diesen Bodenkörper als eine chemische Verbindung mit der für die obigen basischen Magnesiumcarbonate angegebenen Charakteristik ansprechen.

Alle hier im Abbau erhaltenen Verbindungen sind bei Zimmer-Temperatur (aber auch bei etwas höheren Temperaturen) praktisch unbegrenzt lange beständig und der Untersuchung zugänglich.

Prag, Institut für anorgan. u. analyt. Chemie d. Dtsch. Techn. Hochschule.