

211. Der Mechanismus der Hydratation von Magnesiumoxid mit Wasserdampf

von **W. Feitknecht** und **H. Braun**

(3. IX. 67)

Herrn Prof. Dr. K. HUBER zum 60. Geburtstag gewidmet

1. Einleitung. – Der Mechanismus der Umsetzung von Metalloxiden mit Wasser ist noch unvollkommen geklärt. Dies gilt trotz mehrerer Arbeiten auch für Magnesiumoxid. LEBLANC & RICHTER [1] haben nachgewiesen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Umsetzung in flüssigem Wasser stark von der Herstellungsart des Oxids abhängt. Wir konnten dies bestätigen und zeigen, dass sich zunächst Oxid bis zur Übersättigung auflöst und sich dann das Hydroxid an der Oberfläche des Oxids ausscheidet [2].

GIAUQUE & ARCHIBALD [3] haben die Zersetzungsdrucke von Magnesiumhydroxid bei Temperaturen um 200°C und Lösungswärmen bestimmt. GIAUQUE hat auf Grund dieser Messungen und Daten über die Wärmekapazität die Enthalpie und die freie Enthalpie der Zersetzung von Magnesiumhydroxid berechnet [4].

RAZOUK & MIKHAIL [5] studierten die Sorption und Desorption von Wasserdampf durch Magnesiumoxid verschiedener Herstellungsart bei verschiedenen Drucken und stellten fest, dass das aus Hydroxid hergestellte Oxid sich erst bei höheren Wasserdampfdrucken vollständig hydratisiert als das aus Carbonat gewonnene.

Aus kinetischen Messungen der Hydratation von Magnesiumoxid, gesintert bei 1800°C, mit einer Teilchengrösse zwischen 2–4 μ schliessen BRINDLEY *et al.* [6], dass die Reaktionsgeschwindigkeit bei Temperaturen zwischen 78–98°C und Wasserdampfdrucken von 260–570 Torr im wesentlichen durch die Phasengrenze kontrolliert wird.

Durch Sorptionsmessungen, Infrarot- und protonenmagnetische Resonanz-Untersuchungen haben ANDERSON *et al.* [7] an sehr feinteiligen Präparaten die ersten Stadien der Wasseraufnahme von Magnesiumoxid studiert. Eine erste Wasserschicht wird sehr fest chemisorbiert. Schon bei einem Feuchtigkeitsgrad von 0,01 bildet sich darüber eine Monoschicht von physisorbiertem Wasser, die mit zunehmender Feuchtigkeit in eine Vielfachschicht übergeht.

In der vorliegenden Arbeit wurde der Einfluss des Wasserdampfdruckes auf die Umsetzung verschiedener Bildungsformen von Magnesiumoxid untersucht, d. h. von Präparaten, die unter verschiedenen Bedingungen durch thermische Zersetzung von festen Magnesiumverbindungen entstanden waren. Solche Zersetzungen erfolgen topochemisch, die Körner des Oxids besitzen noch die Form der Kristalle der Ausgangsverbindung und sind nur wenig kleiner als letztere, da sie von Poren durchsetzt sind [8]. Die Reaktivität solcher feinteiliger Pulver hängt häufig hauptsächlich von der spezifischen Oberfläche bzw. der Teilchengrösse ab, die u. U. nur wenig grösser ist als die Kristallitgrösse [9]. Im vorliegenden Falle zeigte es sich, dass auch Gitter-

störungen, Porenvolumen, Habitus der Kristalle und die Textur der Körner die chemische Reaktivität der festen Verbindung beeinflussen können.

Bei der röntgenographischen Untersuchung von Kristallitgrösse und Gitterstörungen von Magnesiumoxiden verschiedener Herkunft und verschiedener Vorbehandlung haben ROYEN & TRÖMEL [10] gefunden, dass sich beim Oxid aus Oxalat diese Eigenschaften durch Glühen bei verschiedenen Temperaturen in besonders weiten Grenzen variieren lassen.

2. Experimentelles. – a) *Herstellung der Präparate.* Die meisten Versuche wurden mit Oxid, hergestellt durch Glühen von Magnesiumoxalat, durchgeführt. Zur Herstellung des Oxalats wurde wie früher [2] eine Lösung von 0,5 M Oxalsäure mit der äquivalenten Menge gleich konzentrierter Magnesiumchloridlösung versetzt, die Mischung im Wasserbad auf 80°C erhitzt und das pH durch langsames Zufügen von 2 M NH_3 auf 7,5–8 gebracht. Das Magnesiumoxalat wurde nach zweistündigem Erhitzen isoliert und bei 96°C getrocknet. Das so gewonnene Magnesiumoxalat-dihydrat besteht aus kurzen, prismatischen, ungefähr 10 μ grossen Kriställchen. Die verwendeten Reagenzien waren alle *p. a.* MERCK.

Die Zersetzung des Oxalats zum Oxid erfolgte in einem Quarztiegel. Zunächst wurde bei 160°C das Hydratwasser ausgetrieben und hierauf das Präparat bei 600°C 1 h geglüht (MgO_{600}). Ein Teil dieses Oxids wurde 1 h auf 1000°C (MgO_{1000}), ein weiterer 1 h auf 1300°C (MgO_{1300}) erhitzt. Diese drei Oxidpräparate, die alle aus dem gleichen Oxalatansatz stammten, wurden in einem Exsikkator über CaCl_2 *sicc.* aufbewahrt.

Einige orientierende Versuche wurden mit Oxid, hergestellt aus Hydroxid, durchgeführt. Um Hydroxidplättchen geeigneter Grösse zu erhalten, wurde nach [2] eine heisse 2,5 M Magnesiumchloridlösung mit Magnesiumoxid übersättigt. Aus dieser kristallisieren rundliche Aggregate parallel orientierter Plättchen von einigen μ Durchmesser und mehreren 100 Å Dicke aus. Die Zersetzung ins Oxid erfolgte durch Erhitzen auf 400°C im Vakuum ($\text{MgO}_{(\text{Mg}(\text{OH})_2)}$).

Zur elektronenmikroskopischen Untersuchung der Hydratation an einzelnen Oxidkriställchen wurde für die ersten Versuche Magnesiumband in Luft verbrannt, der Rauch direkt auf den Elektronenmikroskop-Trägern aufgefangen und auf diesen haftend der feuchten Atmosphäre ausgesetzt. Diese Präparate sind etwas stickstoffhaltig und erwiesen sich als ausserordentlich reaktionsträge. Für die späteren Versuche verwendeten wir einen Oxidrauch, der in einer Sauerstoff-Argon-Atmosphäre erhalten worden war.

b) *Charakterisierung der Präparate.* Das *Schüttvolumen* (V_{Sch}) gibt ein Mass der Schrumpfung der Oxalatkristalle beim Übergang in die Oxidkörner und der Oxidkörner beim Glühen. Es wurde gemessen durch Einwägen einer bestimmten Menge des Präparates in geeichte Röhrchen, Vibrieren der Proben bis zum Erreichen eines konstanten Volumens und Ablesen der Höhe des Pulvers. In der Tab. 1 sind die Werte für 1 g MgO angegeben. V_{Sch} setzt sich zusammen aus dem spezifischen Volumen von MgO ($V_s = 0,28 \text{ cm}^3$), dem Volumen der Poren in den Oxidkörnern und den Hohlräumen zwischen den Körnern.

Das *Porenvolumen* (V_{Po}) der Oxidpräparate wurde ermittelt aus den Schüttvolumina der Oxide im Vergleich zu demjenigen des Oxalates unter der Annahme, dass der Zwischenraum zwischen den Körnern proportional mit dem Volumen der Oxalatkristalle und der Oxidkörner beim Erhitzen abnimmt. Das Porenvolumen definieren wir wie folgt: $V_{Po} = (V - V_s) \cdot 100/V$, wobei V das Volumen der Körner von 1 g Oxid ist.

Die *spezifische Oberfläche* (O_s) wurde wie früher nach der BET-Methode mit Stickstoff bestimmt [11]. Die Umrechnung auf mittleren Teilchendurchmesser D_s erfolgte nach $D_s = 6 \cdot 10^4 / O_s \cdot \text{MgO} \cdot O_s = 1,68/O_s \cdot 10^4$ (Å).

Die Hydratisierung wurde röntgenographisch mit einer GUINIER-Kamera nach DE WOLFF verfolgt. Für die elektronenmikroskopischen Aufnahmen und Elektronenbeugungen diente ein Elmiskop.

In der Tab. 1 sind die zur Deutung unserer Ergebnisse wichtigen Eigenschaften der verwendeten Magnesiumoxidpräparate aus Oxalat zusammengestellt. Die spezifische Oberfläche der verschiedenen Ansätze von MgO_{600} zeigten beträchtliche Unterschiede (vgl. die zwei Präparate MgO a) und b)). Wir haben darauf verzichtet, die Kristallitgrösse (D_R) röntgenographisch zu ermitteln,

und haben die entsprechenden Werte von ROYEN & TRÖMEL [10] in die Tabelle aufgenommen. Diese stimmen recht gut mit unseren Werten für die Teilchendurchmesser (D_S) überein.

ROYEN & TRÖMEL [10], wie vor ihnen schon BÜSSEM & KÖBERICH [12], haben festgestellt, dass schwach geglühtes Magnesiumoxid eine etwas grössere Gitterkonstante hat als hoch geglühtes. Als Standardwert für Periklas wird angegeben $a = 4,213$ [13], während ROYEN & TRÖMEL für ein mehrere Stunden bei 1600°C geglühtes Oxid aus basischem Carbonat einen Wert von 4,207 fanden. Zur Ermittlung der Gitterkonstanten wurden unsere Präparate mit KCl geeicht und die fünf ersten Reflexe verwertet. Wie aus Tab. 1 ersichtlich, ist die Aufweitung besonders bei Präparat MgO_{600} sehr deutlich und lässt auf beträchtliche Gitterstörungen schliessen.

Tabelle 1. Charakteristische Daten der MgO -Präparate

Präp.	V_{Sch}	V_{Po}	$O_s \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	D_S (Å)	D_R (Å)	a
MgO_{600} a)	2,0	55,5	155,5	108	92	$4,2217 \pm 0,0020$
b)	—	—	187,5	90	—	—
MgO_{1000}	1,7	47	71,2	236	230	$4,2142 \pm 0,0010$
MgO_{1300}	1,35	33	24,0	700	—	$4,2111 \pm 0,0019$

Die aus den elektronenmikroskopischen Aufnahmen (Fig. 1 und 2) geschätzte Grösse der Magnesiumoxidkriställchen (mehr oder weniger verzerrte Würfel) stimmt mit den D_R -Werten von ROYEN & TRÖMEL überein. Gleiche Orientierung der Oxidkriställchen ist nur über begrenzte Bezirke zu beobachten.

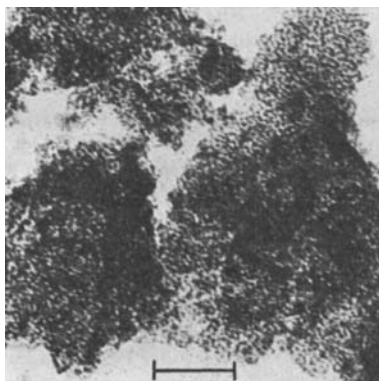


Fig. 1. MgO_{600} , Oberflächenpartie auf Kohlehaut abgelöst ($80\,000\times$, $|\text{—}| = 0,125 \mu$)



Fig. 2. MgO_{1300} , Kohlehillabdruck ($40\,000\times$, $|\text{—}| = 0,25 \mu$)

Die bei der Zersetzung von Hydroxid entstandenen Oxidkriställchen sind, wie BÜSSEM & KÖBERICH [12] röntgenographisch und GOODMAN [14] durch Elektronenbeugung feststellten, streng nach dem Ausgangsmaterial orientiert, nämlich die [111]-Richtung des Oxids parallel der [00.1], die [110] parallel der [11.0.-]Richtung des Hydroxids. Wir konnten diesen Befund bestätigen und unter dem Elektronenmikroskop feststellen, dass beim Glühen die Hydroxidplättchen in Form und Grösse unverändert bleiben, aber senkrecht zur Plättchenebene von sehr feinen Poren durchsetzt werden (Fig. 3).

Die spezifische Oberfläche wurde bei diesem Präparat nicht bestimmt. ANDERSON *et al.* [15] geben an, dass bei der Zersetzung von Magnesiumhydroxid im Vakuum Oxidkristallite mit einem Durchmesser von ungefähr 75 Å entstehen. Aus der Linienverbreiterung des RÖNTGEN-Diagramms unseres Präparates ergibt eine Schätzung ungefähr den gleichen Wert.

Die *Hydratisierung* erfolgte in evakuierten Gefässen, in denen durch wässrige Lösungen bestimmter Zusammensetzung die gewünschten Wasserdampfdrucke erzeugt wurden. Auf Grund der Tabellen von LANDOLT-BÖRNSTEIN wurden die folgenden Lösungen mit den jeweils in Klammern

angegebenen relativen Feuchtigkeiten (p/p_0) gewählt: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ gesättigt (0,8); in je 100 ml H_2O gelöst 35 g KOH (0,45); 40 g KOH (0,34); 45 g KOH (0,24); 50 g KOH (0,13); gesättigte Lösung von LiBr, 2 H_2O (0,07).

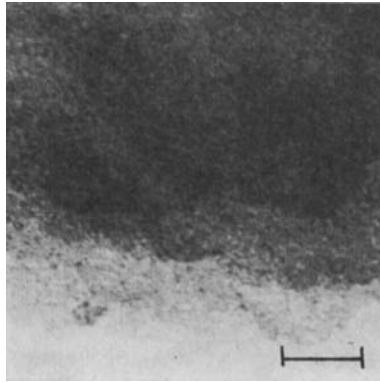


Fig. 3. $\text{MgO}(\text{Mg}(\text{OH})_2)$, *Randpartie eines Plättchens*
(32000 \times , |——| = 0,31 μ)

Kurz dauernde Versuche wurden auf einer Quarzfederwaage durchgeführt, bei den langfristigen Versuchen wurden die Oxidpräparate (ca. 100 mg) in Wägeflaschen in einem Vakuumexsikkator mit den angegebenen Lösungen gestellt und nach bestimmten Zeiten die Gewichtszunahme durch Wägen ermittelt. Da es sich nicht um genaue kinetische Messungen handelte, wurde auf Thermostatisierung der Gefässe verzichtet. Die Temperatur betrug 18–20°C.

3. Ergebnisse. – a) *Gravimetrische Messungen.* Der Verlauf der Gewichtszunahme der Magnesiumoxidproben aus Oxalat bei den verschiedenen Wasserdampfdrücken ist in den Fig. 4–6 dargestellt. Das Präparat MgO_{600} nimmt bei einem Feuchtigkeitsgrad von 0,34 und höher mehr als die zur vollständigen Umsetzung zum Hydroxid benötigte Menge Wasser auf. Bei einem Feuchtigkeitsgrad von 0,24 verlangsamt sich

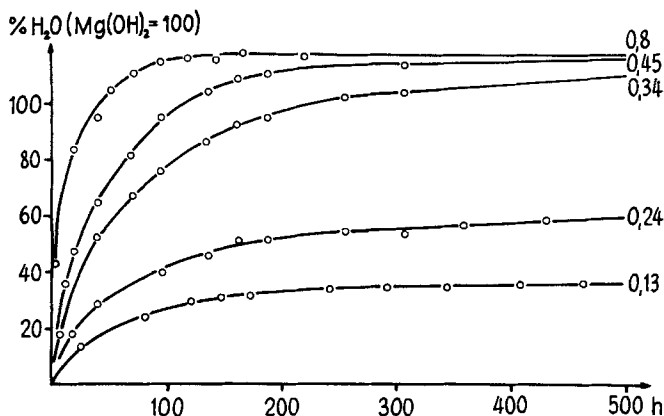


Fig. 4. *Verlauf der Wasseraufnahme beim MgO_{600} für die angegebenen Feuchtigkeitsgrade (p/p_0)*

die Gewichtszunahme zusehends und steigt nach ca. 10 Tagen nur noch äusserst langsam weiter an. Ein Feuchtigkeitsgrad von 0,07 bewirkte überhaupt keine Gewichtszunahme mehr.

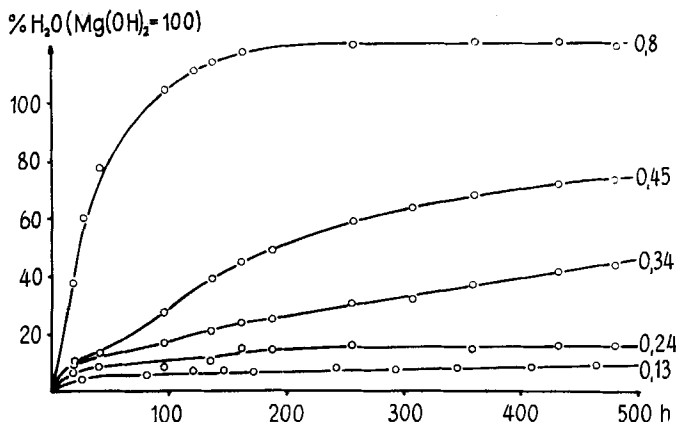


Fig. 5. Verlauf der Wasseraufnahme beim MgO_{1000} für die angegebenen Feuchtigkeitsgrade

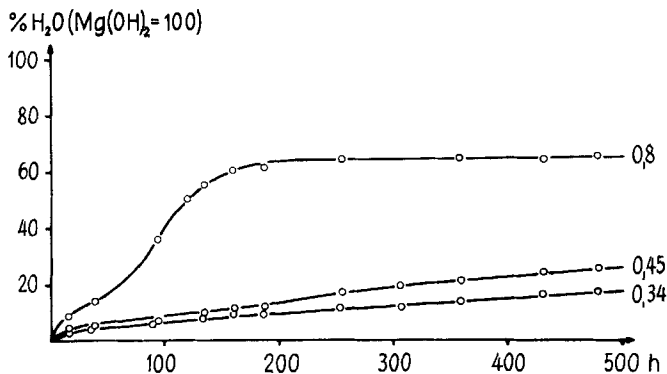


Fig. 6. Verlauf der Wasseraufnahme beim MgO_{1300} für die angegebenen Feuchtigkeitsgrade

Präparat MgO_{1000} verhält sich bei hoher Feuchtigkeit sehr ähnlich wie MgO_{600} . Bei einem Feuchtigkeitsgrad von 0,45 verlangsamt sich nach ca. einem Tag die Wasseraufnahme stark, beschleunigt sich nach 2–3 Tagen wieder und klingt nachher allmählich ab. Die Wasseraufnahme von MgO_{1300} erfolgt schon bei $p/p_0 = 0,8$ in zwei Stufen. Die Gewichtszunahme kommt praktisch zum Stillstand, wenn etwas mehr als 60% der zur Bildung von Hydroxid benötigten Wassermenge aufgenommen wurden. Bei kleineren Feuchtigkeitsgraden ist die Höhe der ersten Stufe um das 2–3fache niedriger als beim MgO_{1000} . In dieser ersten Stufe dürfte sich die Schicht von physiosorbiertem Wasser aufbauen. Die Wasseraufnahme ist in der zweiten Phase nur noch geringfügig. Die erste Stufe der Wasseraufnahme ist umso niedriger je kleiner der Feuchtigkeitsgrad, und in gleichem Masse verringert sich die Menge des weiter aufgenommenen Wassers.

Die Hydratation von $\text{MgO}_{(\text{Mg}(\text{OH})_2)}$ wurde nur bei einem Feuchtigkeitsgrad von 0,8 untersucht. Das Vergleichspräparat war MgO_{600} b) (Tabelle 1). Aus der Fig. 7 ist zu ersehen, dass bis zu einer Gewichtszunahme von ca. 25% die Geschwindigkeit unge-

fähr gleich wie beim MgO_{600} ist, dann aber absinkt und fast linear weiterverläuft, wobei schliesslich aber mehr Wasser aufgenommen wird.

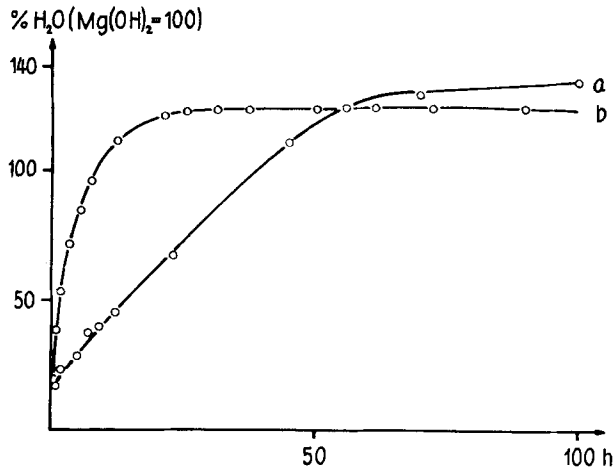


Fig. 7. Verlauf der Wasseraufnahme bei
a) $MgO_{(Mg(OH)_2)}$ und b) MgO_{600} bei $p/p_0 = 0,8$

b) *Röntgenographische Untersuchungen.* Röntgenographisch konnte das Erscheinen der ersten Keime von $Mg(OH)_2$ recht empfindlich nachgewiesen werden. Zuerst trat immer der Reflex (11.0) auf, und zwar von Anfang an ziemlich scharf, während die an sich intensiveren Reflexe (10.1) und (00.1) später und zunächst sehr diffus erschienen und nur allmählich schärfer wurden (Fig. 8 b, c). Es ist daraus zu schliessen, dass ein einmal gebildeter Keim sich rasch zu sehr dünnen Plättchen auswuchs, die nur langsam dicker wurden.

Beim MgO_{600} trat bei allen Feuchtigkeitsgraden Keimbildung schon im Laufe des Aufbaus der physisorbierten Wasserschicht auf, und die Keime wuchsen auch noch bei einem Feuchtigkeitsgrad von 0,13 zu Kriställchen aus, die sämtliche niedrig indizierte Reflexe gaben. Hohe Feuchtigkeit bewirkte vollständige Umsetzung schon nach einigen Tagen. Bei Feuchtigkeit von 0,24 und 0,13 verlangsamte sich vor allem die Keimbildung schon bei relativ kleinen Umsätzen.

Obschon MgO_{1000} bei einer Feuchtigkeit von 0,8 mehr Wasser aufnahm, als zur vollständigen Hydroxidbildung erforderlich war, waren im Endprodukt noch beträchtliche Mengen Oxid röntgenographisch festzustellen (Fig. 8d). Bei einer Feuchtigkeit von 0,45 und niedriger trat Keimbildung erst nach Aufbau der Wasserschicht ein, und zwar umso später je niedriger der Wasserdampfdruck war, bei $p/p_0 = 0,24$ z. B. konnte erst nach 220 h äusserst schwach der erste RÖNTGEN-Reflex (11.0) beobachtet werden. Auch das Kristallwachstum war bei tieferem Dampfdruck äusserst langsam.

Beim MgO_{1300} und einer Feuchtigkeit von 0,8 waren die ersten Keime schon nach 9 h feststellbar, also auch schon bevor die Wasseradsorption ganz beendet war. Keimbildung und Kristallwachstum erfolgten weiter bis die Reaktion zum Stillstand kam. Schon bei einer Feuchtigkeit von 0,45 trat Keimbildung erst nach einigen Tagen ein

und bewirkte einen deutlichen Anstieg der Geschwindigkeit der Wasseraufnahme. Das Dickenwachstum der Keime war aber sehr langsam.

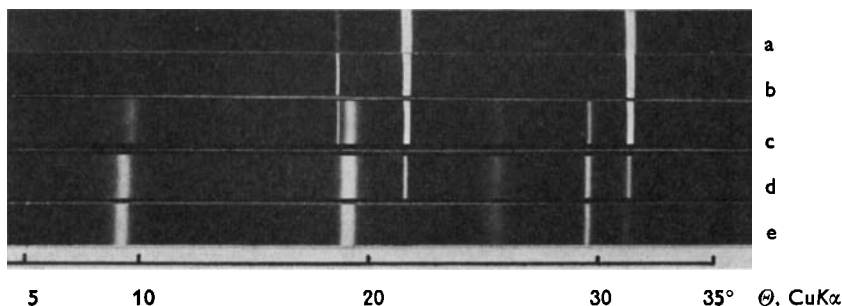


Fig. 8. RÖNTGEN-Diagramme

a) MgO_{1000} , b) MgO_{1300} 23 h $p/p_0 = 0,8$, c) MgO_{1300} 500 h $p/p_0 = 0,8$, d) MgO_{1000} 500 h $p/p_0 = 0,8$, e) Mg(OH)_2 aus MgO_{600} 500 h $p/p_0 = 0,8$

Entsprechend später traten die ersten Hydroxidreflexe bei Feuchtigkeiten von 0,34 und 0,24 auf. Im letzteren Falle war auch nach 25 d nur äusserst schwach, aber ziemlich scharf, der (11.0)-Reflex des Hydroxids zu erkennen, ein Zeichen, dass die Keimbildung und das Kristallwachstum nicht weiter fortschritten.

Die Gitterdimensionen des Hydroxids aus MgO_{600} schwankten etwas, in der Tabelle 2 ist ein Mittelwert angegeben. Die Unterschiede zu den Standardwerten [13] [16] waren aber nicht gross. Magnesiumhydroxid, das aus MgO_{1000} und MgO_{1300} bei höherer Feuchtigkeit entstanden war, zeigte aber beträchtliche Gitterkontraktionen, besonders des c -Wertes. Unter Benützung des nicht vollständig umgewandelten MgO als Eichsubstanz, wurden bei einer Reihe von Präparaten a und c bestimmt (siehe Tabelle 2); der mittlere Fehler beträgt für $a \pm 0,002 \text{ \AA}$, für $c \pm 0,005 \text{ \AA}$. Die Kompression des c -Abstandes ist beim Hydroxid aus MgO_{1000} , gleiche Zeit und Feuchtigkeit vorausgesetzt, kleiner als beim Hydroxid aus MgO_{1300} . Sie geht beim längeren Lagern im Wasserdampf zum Teil wieder zurück, beim Hydroxid aus MgO_{1000} viel stärker als beim Hydroxid aus MgO_{1300} . Die Kompression ist bei einer Feuchtigkeit von 0,45 bei beiden Präparaten beträchtlich kleiner als bei einer solchen von 0,8. Wir führen diese Kompression des Hydroxidgitters auf den hohen Druck zurück, der sich infolge der Kapillarkondensation von Wasser in den Poren der nur teilweise umgewandelten Oxidkörner aufbaut.

Tabelle 2. Gitterdimensionen von Mg(OH)_2

Feuchtigkeit		0,8					0,45	
Mg(OH)_2 aus	[13] [16]	MgO_{600} 500 h	MgO_{1000} 57 h	MgO_{1000} 500 h	MgO_{1300} 57 h	MgO_{1300} 500 h	MgO_{1000} 223 h	MgO_{1300} 600 h
a (Å)	3,147	3,144	3,136	3,143	3,138	3,161	3,140	3,137
c (Å)	4,769	4,770	4,610	4,752	4,578	4,644	4,695	4,712
$\Delta c/c$ (%)		+ 0,02	- 3,45	- 0,36	- 4,17	- 2,69	- 1,58	- 1,21

c) *Untersuchungen unter dem Elektronenmikroskop.* Die elektronenmikroskopische Aufnahme ganz oder teilweise hydratisierter Präparate von Oxid aus Oxalat war

schwierig, da die Körner undurchstrahlbar waren und sich die Hüllabdrücke schwer ablösen liessen. Fig. 9 und 10 zeigen Aufnahmen von Randpartien solcher Präparate, Fig. 11 einen Hüllabdruck. Zum Vergleich ist in Fig. 9a auch ein Präparat abgebildet, das in flüssigem Wasser hydratisiert worden war. In allen Präparaten besteht, wie nach den RÖNTGEN-Diagrammen zu erwarten, das Hydroxid aus sehr dünnen Plättchen, z. T. deutlich sechseckig. In flüssigem Wasser werden sie wesentlich grösser als im Wasserdampf. Eine Beziehung der Orientierung der Plättchen zu den Oxidwürfeln ist in diesen Abbildungen nicht zu erkennen. Die Oxidplättchen aus MgO_{600} und MgO_{1000} sind um ein mehrfaches grösser als die Oxidkriställchen, aus denen sie entstanden sind, bei MgO_{1300} von ungefähr gleicher Grössenordnung.

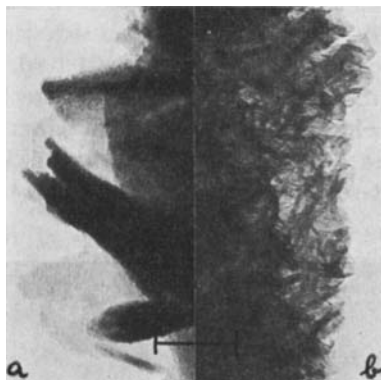


Fig. 9. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ aus MgO_{600}

a) in flüssigem Wasser, b) in Wasserdampf $p/p_0 = 0,8$ umgesetzt (60000 \times , |——| = 0,167 μ)

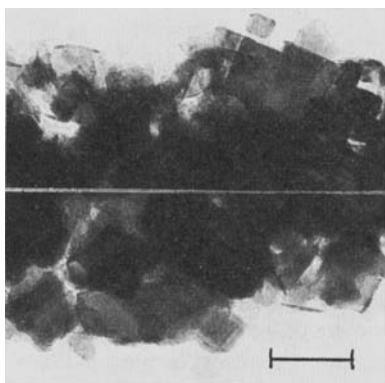


Fig. 10. $\text{Mg}(\text{OH})_2$, MgO_{1300} in Wasserdampf
 $p/p_0 = 0,8$ ca. 10% umgesetzt
(80000 \times , |——| = 0,125 μ)

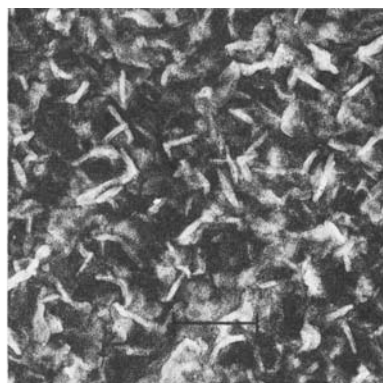


Fig. 11. $\text{Mg}(\text{OH})_2$, MgO_{1000} im Wasserdampf
 $p/p_0 = 0,24$ ca. 17% umgesetzt, Kohlehüllabdruck, chrombeschattet
(30000 \times , |——| = 0,333 μ)

Bei der Rehydratisierung des Oxids aus Hydroxid trat wiederum keine sichtbare Änderung der äusseren Form der Plättchen ein, nur die bei der Herstellung des Oxids gebildeten Poren verschwanden wieder. Die Elektronenbeugung ergab, dass das dabei

entstandene Hydroxid weitgehend gleich orientiert war wie das ursprüngliche, in Übereinstimmung mit dem Befund von BÜSSEM & KÖBERICH [12].

Um festzustellen, ob das Hydroxid auch auf Magnesiumoxidwürfeln orientiert aufwächst, wurden Einzelkristalle aus Oxidrauch auf Trägern Wasserdampf ausgesetzt und anschliessend elektronenmikroskopisch untersucht.

Auch bei maximaler Feuchtigkeit ist die Hydratation sehr langsam. Auf den Oxidwürfeln beobachtet man erst nach Tagen vereinzelte Hydroxidplättchen. Sie wachsen orientiert aus den Würfelflächen und lassen erkennen, dass die Hydroxidkeime in einer Richtung parallel entweder zu den Würfelkanten oder der Würfel-flächendiagonale entstehen (Fig. 12). Auf den Mechanismus dieses epitaktischen Aufwachsens der Hydroxidkriställchen auf den Würfelflächen soll an anderer Stelle näher eingegangen werden [17]. Hier sei nur erwähnt, dass sich wie beim Oxid aus Hydroxid die (00.1)-Fläche des Hydroxids parallel zur (111)-Fläche des Oxids bildet. Die Keime wachsen sich rasch zu Plättchen aus, die häufig langgestreckt sind. Da die Keime auf der Würfeloberfläche in mehreren Richtungen aufwachsen können und die Wachstumsgeschwindigkeit in den verschiedenen Richtungen schwanken kann, entstehen aus Oxidwürfeln von der Grösse von ca. $\frac{1}{2}\mu$ und mehr Gebilde von sehr mannigfaltigen Formen (Fig. 13).

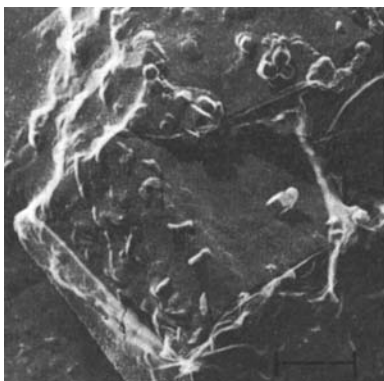


Fig. 12. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ auf MgO -Würfel bei Sättigungsdampfdruck gebildet ($20000\times$, $|\text{—}| = 0,5\mu$)

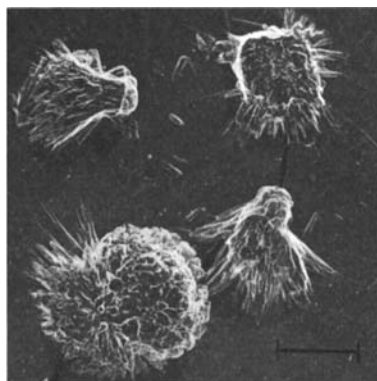


Fig. 13. Oxidkristalle mehr oder weniger weit hydratisiert ($9000\times$, $|\text{—}| = 1,1\mu$)

4. Diskussion der Ergebnisse. – Aus unseren Beobachtungen ist zu schliessen, dass sich die Hydratation von Magnesiumoxid nach folgendem Mechanismus vollzieht. Bei Berührung mit Wasserdampf bildet sich, wie ANDERSON *et al.* [7] nachgewiesen haben, zunächst eine monomolekulare Schicht von chemisorbiertem Wasser. Die Wassermolekeln geben je ein Proton an Sauerstoff-Ionen der Oxidoberfläche ab, so dass die oberste Lage der Magnesium-Ionen nach oben ganz von Hydroxid-Ionen bedeckt ist. Schon bei einem Feuchtigkeitsgrad von 0,01 wird darüber eine weitere Schicht Wasser physisorbiert, mit steigendem Dampfdruck wird diese Schicht zunehmend dicker. Durch die Chemisorptionsschicht treten Mg^{2+} - und OH^- -Ionen in die Schicht von physisorbiertem Wasser über. Da Magnesiumoxid viel leichter löslich ist als das Hydroxid, wird die Lösung in Bezug auf $\text{Mg}(\text{OH})_2$ in der physisorbierten Wasserhaut übersättigt.

Dies dürfte der Grund sein, dass es an der Grenze zwischen chemi- und physisorbiertem Wasser zur *Keimbildung* kommt, und zwar offenbar nur an Störstellen, besonders Versetzungen. Die Keimbildung erfolgt, wie das Experiment zeigt, streng orientiert. Im allgemeinen bilden sich Keime einer neuen Phase nur orientiert, d. h. epitaktisch, auf einem Wirtskristall, wenn der Unterschied der Gitterabstände in den sich berührenden Flächen klein ist (< 6–8%).

Diese Bedingungen sind für die Verbindungen $\text{MgO}/\text{Mg}(\text{OH})_2$ erfüllt für die Achsenpaare $[111]/[00.1]$ und $[110]/[11.0]$. Wie die auf den Würfel­flächen beobachteten Orientierungen der Keime im einzelnen zustandekommen, soll an anderer Stelle besprochen werden [17].

Die *Keime und Kristalle* des Hydroxids *wachsen* in der Weise, dass die in der physisorbierten Wasserhaut gelösten Mg^{2+} - und OH^- -Ionen zu den Stellen wandern, wo sie am leichtesten ins Hydroxidgitter eingeordnet werden können. Die Kanten der Plättchenebene sind hierzu ganz besonders bevorzugt, deshalb wachsen sich die Keime sehr rasch zu zweidimensionalen Kriställchen aus, die nur sehr langsam dicker werden. Einen ähnlichen Mechanismus der Umwandlung einer pulverförmigen Verbindung in eine andere in feuchter Atmosphäre haben wir früher beim Übergang von β - in γ - MnOOH festgestellt [18].

Massgebend für die Geschwindigkeit des Übertritts der Mg^{2+} - und OH^- -Ionen in die Wasserhaut, wie für die Keimbildung und das Keim- und Kristallwachstum dürfte die Übersättigung sein, die darin entstehen kann. Sie lässt sich aus der freien Enthalpie ΔG der Reaktion $\text{MgO} + \text{H}_2\text{O}$ und dem Löslichkeitsprodukt des Magnesiumhydroxids berechnen. Sie hängt von der Aktivität des Oxids und der des Hydroxids und vom Wasserdampfdruck (p) ab.

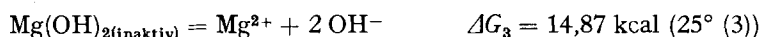
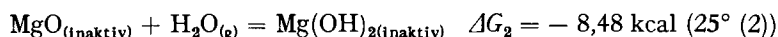
Nach GIAUQUE [4] ist die freie Enthalpie der Hydratation von Magnesiumoxid für ein niedrig geglühtes, aktives Präparat beträchtlich grösser als für ein sehr hoch geglühtes, inaktives. Mit Hilfe der Daten lässt sich der Übersättigungsgrad für aktives und für inaktives Oxid für die verschiedenen Wasserdampfdrucke berechnen.

Als Mass für die relative Übersättigung kann der Quotient U dienen.

$$U = \frac{[\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 - K_{s_0}}{K_{s_0}} \simeq \frac{[\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2}{K_{s_0}}$$

Dabei bedeuten $[\text{Mg}^{2+}]$ und $[\text{OH}^-]$ die Konzentration der bei gegebenem Feuchtigkeitsgrad p/p_0 mit MgO in metastabilem Gleichgewicht stehenden Ionen, und K_{s_0} das Löslichkeitsprodukt des aktiven $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Das Produkt $[\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2$ lässt sich aus den freien Enthalpien der Reaktionen, unter Benützung der Daten von GIAUQUE [4], wie folgt berechnen:

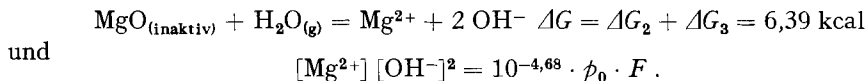


Aus $\text{MgO}_{(\text{aktiv})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})} = \text{Mg}^{2+} + 2 \text{OH}^-$ $\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_3 = 5,57 \text{ kcal}$ folgt:

$$[\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 10^{-4,08} \cdot p = 10^{-4,08} \cdot p_0 \cdot F,$$

wo F den relativen Feuchtigkeitsgrad (p/p_0) bezogen auf $p_0 = 3,125 \cdot 10^{-2}$ atm (25°) darstellt.

Für inaktives MgO folgt:



Mit $K_{s_0} = 10^{-9,2}$ [19] erhält man die in Tabelle 3 angeführten Werte für U :

Tabelle 3. *Abhängigkeit der Übersättigung (U) von Aktivität und Feuchtigkeit*

% Feuchtigkeit	0,80	0,45	0,24	0,13	0,07
$U \text{MgO}_{(\text{aktiv})}$	$3,3 \cdot 10^3$	$1,8_5 \cdot 10^3$	$9,9 \cdot 10^2$	$5,4 \cdot 10^2$	$2,9 \cdot 10^2$
$U \text{MgO}_{(\text{inaktiv})}$	$8,3 \cdot 10^2$	$4,7 \cdot 10^2$	$2,5 \cdot 10^2$	$1,3_5 \cdot 10^2$	$0,7_3 \cdot 10^2$

Nach JURA & GARLAND [20] beträgt die spezifische Oberfläche des aktiven Oxids, das nach den Angaben von GIAUQUE & ARCHIBALD erhalten wird, $86 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Demnach dürfte der Unterschied der Übersättigung der Mg^{2+} - und OH^- -Ionen in der physisorbierten Wasserschicht an MgO_{600} und MgO_{1300} noch grösser sein als die für $\text{MgO}_{(\text{aktiv})}$ und $\text{MgO}_{(\text{inaktiv})}$ angegebenen Werte.

In Kombination mit den übrigen die Hydratation beeinflussenden Faktoren gestatten es die Daten über die zu erwartenden Übersättigungsgrade der Ionen, den Mechanismus der Reaktion bei einkristallinem und den komplexen Verlauf der Wasseraufnahme bei polykristallinem Magnesiumoxid zu deuten.

Die *Keimbildungsgeschwindigkeit* ist bei grösseren *Einzelkristallen* auch bei hoher Feuchtigkeit klein, weil die Oberfläche wenig Störstellen enthält. Die Geschwindigkeit sinkt mit dem Dampfdruck, weil die Übersättigung der Ionen abnimmt. Der Keim wächst sich rasch zu einem dünnen Plättchen aus, weil sich die Ionen aus der übersättigten Lösung senkrecht zu den Richtungen grösster Wachstumsgeschwindigkeit rasch ins Gitter einordnen. Zwischen Wurzel des Keimes und Stirnseite des Kristallplättchens entsteht ein Konzentrationsgefälle, das eine Diffusion der Ionen bei höheren Feuchtigkeitsgraden über grössere Distanzen entlang der (00.1)-Fläche bewirkt. Bei Vorhandensein von genügend vielen Keimen und genügender Feuchtigkeit ist der Ionentransport in der Flüssigkeitshaut so rasch, dass der Übertritt der Ionen aus dem Oxidgitter in die Wasserschicht geschwindigkeitsbestimmend wird [6].

In den *polykristallinen Formen des Oxids* ist die Keimbildungsgeschwindigkeit für einen gegebenen Feuchtigkeitsgrad bestimmt durch die spezifische Oberfläche und die Zahl der Oberflächenstörstellen. Sie ist beim aktivsten Präparat so gross, dass Keimbildung auch bei niedriger Feuchtigkeit schon während des Aufbaus der Wasserschicht einsetzt. Infolge der hohen Übersättigung der Ionen in der Wasserhaut wachsen zu Beginn der Hydratation die Keime bei aktivem Oxid auch bei einer Feuchtigkeit von 0,13 noch zu grösseren Kriställchen aus. Die Hydroxidbildung verlangsamt sich allmählich sehr stark, da die Oxidpräparate aus verschiedenen aktiven Teilchen bestehen. Die aktivsten werden zuerst in Hydroxid umgewandelt und die zurückbleibenden, weil immer weniger aktiv, reagieren zunehmend langsamer.

Bei den höher geglühten Präparaten ist die Zahl der Störstellen kleiner, so dass pro Flächeneinheit weniger Keime entstehen. Deshalb beginnt die Hydroxidbildung,

besonders bei niedriger Feuchtigkeit, erst nachdem sich die Wasserhaut voll ausgebildet hat. Bei niedriger Feuchtigkeit sinkt die Übersättigung bei den weniger aktiven Präparaten so stark, dass die Hydroxidkeime nicht mehr voll auswachsen.

Die Keimbildung hört auch beim aktivsten Präparat auf, wenn die physisorbierte Schicht nur noch monomolekular ist, was bei einem Wasserdampfdruck von 1,5–2 Torr eintritt. Aus der freien Enthalpie der Hydratation von $\text{MgO}_{(\text{aktiv})}$ zu inaktiven Hydroxid (vgl. Gl. 1, S. 2049) berechnet sich für diese Reaktion ein Gleichgewichtsdampfdruck von $1,7 \cdot 10^{-4}$ Torr. Die durch den Reaktionsmechanismus bedingten starken Hemmungen sind verantwortlich dafür, dass aktives Magnesiumoxid kein gut wirkendes Trockenmittel ist.

Das kleinere *Porenvolumen der höher geglähten Oxidkörner* ist dafür verantwortlich, dass diese Präparate auch bei höherem Dampfdruck unvollständig umgewandelt werden. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ hat ein um 54,5% grösseres Volumen als die ihm entsprechende Oxidmenge. Das Porenvolumen von MgO_{600} beträgt 55,5 (vgl. Tabelle 1), d. h. der im Innern der Oxidkörner vorhandene Platz ist gerade etwas grösser als die Volumenzunahme bei der Hydroxidbildung. Es wird mehr Wasser aufgenommen als zur Hydratation benötigt wird, weil die Körner etwas quellen (Fig. 4).

Beim MgO_{1000} reicht das Porenvolumen nicht mehr aus, um bei vollständiger Hydratation alles Hydroxid aufzunehmen. Es wird auch tatsächlich, selbst bei einer Feuchtigkeit von 0,8, nicht alles Oxid umgewandelt, obschon auch hier noch überschüssiges Wasser aufgenommen wird.

Das Porenvolumen von MgO_{1300} ist so klein, dass die Hydroxidbildung auch bei grösserer Feuchtigkeit nach einem Umsatz von ca. 50% aufhört.

Die beträchtliche Kontraktion des Gitters, vor allem von c (Tabelle 2), dürfte darauf zurückzuführen sein, dass in den sehr feinporigen Körnern von teilweise umgesetztem Magnesiumoxid sich ein grosser Quellschubdruck ausbildet, durch den vor allem der c -Abstand verkleinert wird. Wie zu erwarten, ist die Kompression des c -Abstandes bei einem Feuchtigkeitsgrad von 0,45 kleiner als bei einem solchen von 0,8. Beim Hydroxid aus MgO_{1000} bleibt der c -Abstand auch bei kürzerer Umsatzzeit grösser als beim MgO_{1300} und nimmt bei längerem Aufbewahren im Wasserdampf wieder wesentlich stärker zu. Dies kann so gedeutet werden, dass im MgO_{1000} die Oxidkriställchen weniger fest miteinander verwachsen sind und sich der Druck in den Körnern allmählich verringert.

Der Unterschied im Verhalten von Magnesiumoxid aus Oxalat und solchem aus Hydroxid dürfte auf den Unterschied im *Habitus der Kristalle* und in der *Textur der Oxidkörner* zurückzuführen sein. Wir beschränken uns auf die Besprechung der Hydratation von MgO_{600} und $\text{MgO}_{(\text{Mg}(\text{OH})_2)}$ bei hoher Feuchtigkeit.

Die würfelförmigen Oxidkriställchen von MgO_{600} sind nicht streng orientiert. Die Hydroxidplättchen können im Oxidkorn in sehr verschiedenen Richtungen wachsen, was zu einer dem Wasserdampf offenen Textur führt.

In den plättchenförmigen Körnern von $\text{MgO}_{(\text{Mg}(\text{OH})_2)}$ sind die Oxidkriställchen parallel orientiert, mit Oktaederflächen parallel zur Plättchenebene und Poren senkrecht dazu. Die Hydroxidkeime bilden sich an den Porenwänden und wachsen parallel zur Plättchenebene. Damit schliessen sie die Poren und behindern den Zutritt des Wasserdampfes. Mit dem Verschwinden von Oxid kann Wasserdampf verlangsamt

eindiffundieren und die Hydratation weiterschreiten. Kapillarkondensation im quellenden Korn ist verantwortlich für die zusätzliche Aufnahme von Wasser.

Die Hydratation der Oxide anderer zweiwertiger Metalle wie CaO, CdO, MnO, CoO, NiO dürfte nach dem gleichen Mechanismus erfolgen. HUBER *et al.* [21] haben gezeigt, dass bei der anodischen Deckschichtenbildung auf Cadmium Cadmiumhydroxidplättchen orientiert auf der Primäroxidschicht aufwachsen. Eines der von ihnen gezeigten Bilder lässt unschwer eine ähnliche Orientierung der Cadmiumhydroxidkriställchen erkennen, wie sie von uns auf den Würfelflächen des Magnesiumhydroxids zu sehen sind.

Die Deutung, die HUBER seinen Beobachtungen gegeben hat, erfährt durch die Abklärung des Mechanismus der Hydratation von Magnesiumoxid eine weitere Stütze.

Herrn Prof. P. SCHINDLER danken wir für die Mithilfe bei den thermodynamischen Berechnungen, Herrn Dr. R. GIOVANOLI für anregende Diskussionen, Fr. E. ETTINGER und Herrn W. FAHRER für die elektronenmikroskopischen Arbeiten und dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS für finanzielle Unterstützung.

SUMMARY

The hydration of different forms of magnesium oxide by water vapour was studied at room temperature using gravimetric, X-ray and electron microscopic methods. It takes place in four steps; formation of a layer of chemi- and physisorbed water, transition of magnesium and hydroxide ions in the layer of physisorbed water, nucleation of the hydroxide and growth of the hydroxide crystals.

Nucleation is epitactic. The very thin platelike crystals of the hydroxide grow out of the cube face of single crystals in different directions, leading to a porous non protecting layer.

The course of the hydration of polycrystalline forms of the oxide depends on the compound from which it had been prepared, the temperature to which it had been heated, and the pressure of the water vapour. The rate of this reaction is influenced by the following factors: the specific surface; lattice defects; the free energy of the reaction, responsible for the supersaturation in the physisorbed water layer; the texture and pore volume of the oxide grains, and the habit of the oxide crystals.

Formation of magnesium hydroxide stops even for an active magnesium oxide as soon as the physisorbed water layer becomes monomolecular, *i. e.* at a water vapour pressure which is about ten thousand times smaller than the equilibrium pressure.

Institut für anorganische,
analytische und physikalische Chemie
der Universität Bern

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] M. LE BLANC & K. RICHTER, Z. physikal. Chem. 107, 357 (1924).
- [2] W. FEITKNECHT, Helv. 9, 1018 (1926).
- [3] W. F. GIAUQUE & R. C. ARCHIBALD, J. Amer. Chem. Soc. 59, 561 (1937).
- [4] W. F. GIAUQUE, J. Amer. Chem. Soc. 71, 3192 (1949).
- [5] R. J. RAZOUK & R. SH. MIRHAIL, J. physical. Chemistry 62, 920 (1958).
- [6] G. K. LAIDEN & G. W. BRINDLEY, J. Amer. ceramic Soc. 46, 518 (1963); R. J. BRATTON & G. W. BRINDLEY, Trans. Farad. Soc. 61, 1017 (1965).

- [7] P. J. ANDERSON, R. F. HORLOCK & J. F. OLIVER, *Trans. Farad. Soc.* **61**, 2754 (1965); R. K. WEBSTER, T. L. JONES & P. J. ANDERSON, *Proc. Brit. ceramic Soc.* **1965**, 153.
- [8] W. FEITKNECHT, Schriftenreihe der Forschungsgemeinschaft Schweizerischer Lackfabrikanten, Heft 5 (1963).
- [9] W. FEITKNECHT, *Pure and appl. Chemistry* **9**, 423 (1964).
- [10] P. ROYEN & M. TRÖMEL, *Ber. der Bunsenges. früher Z. Elektrochem.* **67**, 908, 918 (1963).
- [11] K. EGGER & W. FEITKNECHT, *Helv.* **45**, 2042 (1962).
- [12] W. BÜSSEM & F. KÖBERICH, *Z. physikal. Chem. B* **17**, 310 (1932).
- [13] «X-Ray Powder Diffraction File», Amer. Soc. Testing Mat. (Philadelphia), MgO Card 4-0829, Mg(OH)₂ Card 7-239.
- [14] J. F. GOODMAN, *Proc. Roy. Soc. A* **247**, 346 (1958).
- [15] P. J. ANDERSON, R. F. HORLOCK & R. G. AVERY, *Proc. Brit. ceramic Soc.* **1965**, 34.
- [16] G. ISETTI, *Period. minerale* **34**, 327 (1965).
- [17] R. GIOVANOLI & W. FEITKNECHT, erscheint voraussichtlich im *Journal de Microscopie*.
- [18] W. FEITKNECHT, P. BRUNNER & H. R. OSWALD, *Z. anorg. allg. Chem.* **316**, 154 (1962).
- [19] W. FEITKNECHT & P. SCHINDLER, *Pure and appl. Chemistry* **6**, 130 (1963).
- [20] G. JURA & C. W. GARLAND, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 6033 (1952).
- [21] K. HUBER, *J. electrochem. Soc.* **100**, 376 (1953).

212. Löslichkeitsprodukte von Metalloxiden und -hydroxiden

11. Mitteilung [1]

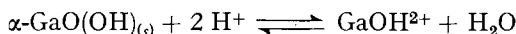
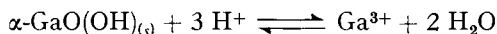
Die Löslichkeit von α -GaO(OH) bei 60°C in perchlorsauren Lösungen konstanter Ionenstärke

von H. Gamsjäger¹⁾ und P. Schindler

(5. IX. 67)

Herrn Prof. Dr. K. HUBER zum 60. Geburtstag gewidmet

Einleitung. – Die Löslichkeit von α -GaO(OH) in verdünnter HClO₄ wurde erstmals von FETTER [2] untersucht, der bei 25°C die Konzentration des total gelösten Galliums als Funktion der Konzentration der verwendeten Säure bestimmte. Die experimentellen Daten liessen sich teilweise durch folgende Reaktionen erklären. Die Beobachtung,



dass gerade in konzentrierten Lösungen die Konzentration des gelösten Galliums fast unabhängig ist von der Wasserstoffionenkonzentration des Lösungsmittels, weist darauf hin, dass sich das Gleichgewicht zwischen Lösung und fester Phase bei 25°C nur unvollständig einstellt. Dies deckt sich mit den Angaben von TYREE *et al.* [3], wonach weder die homogene noch die heterogene Hydrolyse des Ga³⁺-Ions bei Raumtemperatur (selbst nach mehreren Wochen) zu einem stationären Zustand führt. In der vorliegenden Arbeit wurde deshalb versucht, die Löslichkeit von α -GaO(OH) bei höheren Temperaturen zu bestimmen. Dazu wurde überschüssiges α -GaO(OH) mit Lösungen *L* der konstanten Ionenstärke $I = 3 \text{ m}$ ($\text{m} = \text{Mol}/1000 \text{ g H}_2\text{O}$) und der

¹⁾ Institut für physikalische Chemie der Montanistischen Hochschule Leoben, Österreich.