

Zur Aktivitätsbestimmung des Magnesiumoxydes in gebrannten Magnesiten mit Hilfe einer Pseudosäure*

(Vorläufige Mitteilung)

Von

Edwin Strohl und Marius Rebek

Aus dem Institut für die Chemie und chemische Technologie des Papierses
und des Zellstoffes an der Technischen Hochschule in Graz und der Öster-
reichisch-Amerikanischen Magnesit A. G. in Radenthein

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 29. Dezember 1961)

Ein der Methode zur Aciditätsbestimmung mit Hilfe der Pseudobasen analoges Verfahren für basische Stoffsysteme wurde entwickelt mit Hilfe der Pseudosäure Hexanitrotritan. Damit konnte kaustisch gebrannter Magnesit auf seine aktiven basischen Zentren untersucht werden.

Die zur Herstellung der Sorelzemente notwendige „kaustisch gebrannte“ Magnesia besitzt besondere Reaktionsfähigkeit, welche sich aus der großen Oberfläche und den Gitterfehlstellen verstehen läßt. Methoden zu ihrer Messung sind bekannt, doch hat ein einfaches und vor allem zeitsparendes Verfahren theoretisches wie praktisches Interesse.

Ein direkter experimenteller Beweis für den energetischen Unterschied zwischen kaustisch gebrannter Magnesia und Sintermagnesia läßt sich durch die Bestimmung ihrer Lösungswärmen führen. Während stabiles, gesintertes Magnesiumoxyd bei Auflösung in Säuren 35,64 kcal/mol entbindet, werden durch kaustische Magnesia bis zu 6 kcal höhere Wärmemengen freigemacht. Letztere liegt demnach zu einem Teil in einem energiereicheren Zustand vor. Will man diesen für die Aktivität verantwortlichen instabilen Teil des Magnesiumoxydes bestimmen, so können nur Substanzen zur Verwendung gelangen, welche lediglich auf die — hier basisch wirkenden — Zentren erhöhter Reaktionsbereitschaft

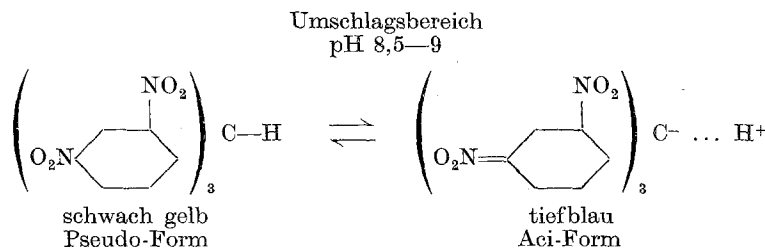
* Herrn Prof. Dr. O. Kratky zum 60. Geburtstag gewidmet.

ansprechen. Aktuelle Säuren in wäßrigen Systemen kommen nicht in Frage, da sie fortschreitend Hydratisierung und Neutralisation auch innerhalb der nichtaktiven Gebiete des Stoffsystems bewirken würden.

Vor einiger Zeit wurden zur Ermittlung der Acidität empfindlicher Polysaccharide (Cellulose, Stärke) Pseudobasen verwendet¹. Die Überlegung ging dahin, daß durch aktuelle starke Basen nicht nur Gruppen von ausgesprochener Säurenatur, sondern auch Hydroxylgruppen in die Reaktion einbezogen würden. Außerdem könnte durch die Einwirkung eines so starken Reagens auch der Bau des Polysaccharids eine Veränderung erfahren.

Pseudobasen sowohl wie Pseudosäuren erfahren durch ihren Übergang in die aktuelle Form oft eine Umlagerung, die von einer sehr bedeutenden Erhöhung der Absorption im sichtbaren Bereich begleitet ist. So konnten empfindliche saure Systeme durch ihre Reaktion mit der Pseudobase des Kristallvioletts untersucht werden. Es bestand nun die Aussicht, labile basische Systeme, wie aktives MgO, mit Hilfe einer Pseudosäure im Wege der Bildung eines stark gefärbten Salzes zu charakterisieren, wobei nur seine aktiven basischen Zentren erfaßt werden.

Eine geeignete Verbindung dieser Art wurde in dem o,p,o',p',o'',p''-Hexanitrotriphenylmethan (= HNT), C₁₉H₁₀N₆O₁₂, gefunden. Die Konstitution der Pseudosäure und ihrer Aci-Form wird durch die nachstehenden Formelbilder wiedergegeben:



Zur Darstellung des HNT siehe *Baeyer* und *Villiger*². Orientierende Versuche ergaben, daß wasserfreie acetonische Lösungen von HNT mit festem basischen Magnesiumcarbonat (4 MgCO₃ · Mg(OH)₂ · 6 H₂O), ferner mit Hydroxyden wie Ca(OH)₂, Mg(OH)₂, Ba(OH)₂, NaOH und mit nicht gesintertem MgO unter Blaufärbung — also Salzbildung — reagieren. Mit trockenem CaO und ZnO, lufttrocken oder feucht, bleibt die Reaktion aus. Selbstverständlich spricht HNT auch nicht auf Verbindungen mit potentieller Basizität (MgCO₃ synthetisch, krist., MgCO₃ · 3 H₂O, CaCO₃, BaCO₃, Na₂CO₃ wasserfrei) an. Technischer Rohmagnesit (ungebrannter Radentheimer bzw. Wawdos) reagiert weder im lufttrockenen noch im feuchten Zustand. Typische Kationenaustauscher färben die acetonische HNT-Lösung stark an.

¹ M. Rebek und H. Baumgartner, Mh. Chem. **88**, 956 (1957); M. Rebek und H. Beck, Das Papier **12**, 201 (1958).

² A. v. Baeyer und V. Villiger, Ber. dtsch. chem. Ges. **36**, 2779 (1903).

Von besonderem Interesse ist hier das Verhalten des Magnesium- bzw. Calciumoxydes im trockenen Zustand. Alle MgO-Präparate mit Ausnahme der gesinterten, zeigen eine starke Blaufärbung (Salzbildung), während sich das CaO gegen HNT praktisch indifferent verhält. Dies ist für unsere Versuche von Bedeutung, da in dem aus Rohmagnesit hergestellten Material auch CaO vorhanden ist. Würde es gleich dem MgO reagieren, so ergäben sich überlagernde und nicht trennbare Effekte.

Bestimmung des HNT

Der Stickstoffgehalt des HNT beträgt 16,34%. Bei der Bestimmung nach *Kjeldahl* wurde vor dem Aufschluß mit Schwefelsäure und HJ ($d = 1,70$) reduziert.

Viel einfacher, rascher und genauer kann HNT in seiner Salzform spektrophotometrisch bzw. kolorimetrisch ermittelt werden. Hierzu wird die Extinktion einer ammoniakalisch-acetonischen Lösung bei einer Wellenlänge von 7300 Å gemessen und auf Grund einer Eichkurve ausgewertet.

Salzbildung des HNT mit MgO-Präparaten

Eine acetonische HNT-Lösung reagiert mit kaustisch gebranntem Magnesit derart, daß zunächst HNT aus der Lösung an die pulverförmige Festsubstanz geht, wodurch die Konzentration der Lösung stark absinkt, was sich in einer Leitfähigkeitsverminderung mittelbar nach Zusatz des MgO-Präparates zur HNT-Lösung kundtut. Gleichzeitig ist Salzbildung an der Festsubstanz durch dessen starke Blaufärbung erkennbar. Knapp danach beginnt sich auch die Flüssigkeit blau zu färben, es geht das Mg-Salz des HNT in Lösung. Diese Reaktionsphase wird durch einen Anstieg der Leitfähigkeit erkannt, wobei diese asymptotisch einem Maximum zustrebt, das einem Gleichgewicht zwischen gelöstem und adsorbiertem Salz entspricht, s. Abb. 1.

Die Reaktion des HNT mit dem MgO-Präparat führt neben der Adsorption zur Bildung eines leicht löslichen Magnesiumsalzes der mutmaßlichen Formel $Mg(HNT)_2$, das die acetonische Lösung tiefblau färbt, jedoch nicht in festem Zustand isoliert werden kann. (Nach Verdampfen des Lösungsmittels, selbst bei niedriger Temperatur, resultiert lediglich gelbliches HNT.) Das Auswaschen mit Aceton entfernt den adhärierenden Anteil des leicht löslichen Magnesiumsalzes. Darüber hinaus geht bei weiterer Eluierung jede Portion des Waschmittels mit einer konstanten Salzmenge ab, was deutlich an der, wenn auch schwachen, Blaufärbung erkannt werden kann. Es scheint somit, daß in den MgO-Präparaten reaktive Zentren zweifacher Ordnung vorliegen: aktivere, die sich sofort zu leicht löslichem Salz umsetzen, und weniger aktive, welche mit HNT ein Produkt ergeben, das erst durch längere Behandlung mit Eluierungsmittel abgelöst werden kann.

Sowohl die in Form des leicht löslichen Mg-Salzes vorliegende als auch die vom Festkörper adsorbierte HNT-Menge ist eine Funktion der Ober-

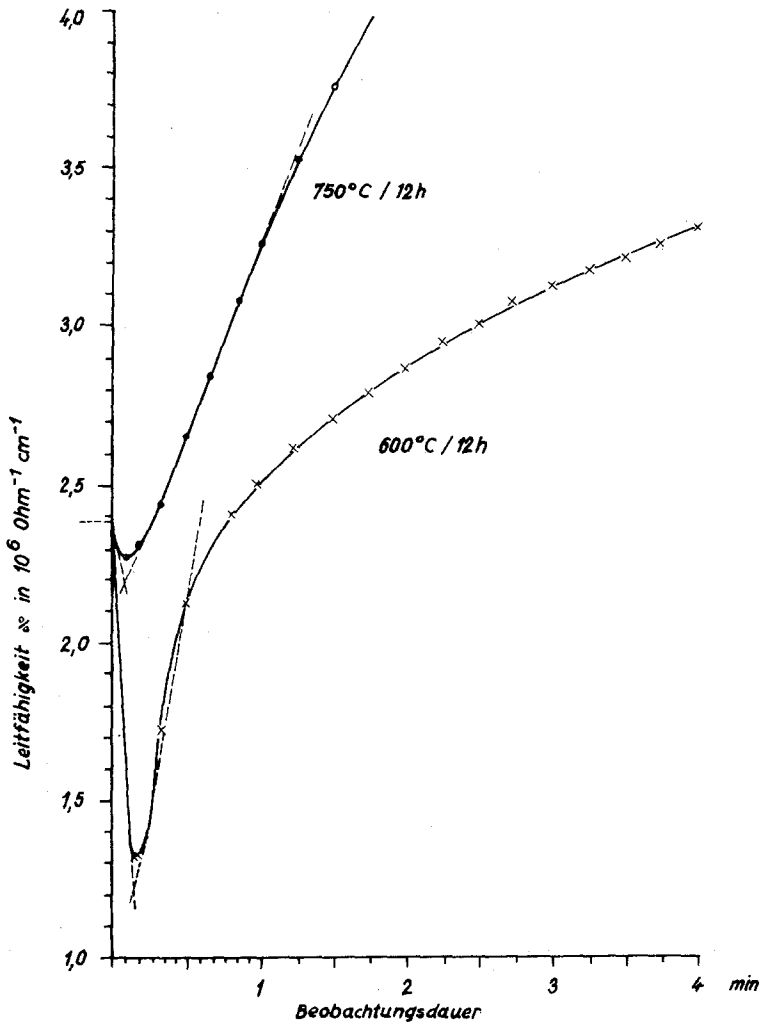


Abb 1. Leitfähigkeitsverlauf während der Reaktion der Wawdos-Präp. (gebrannt bei $600^\circ\text{C}/12\text{ Stdn.}$ und $750^\circ\text{C}/12\text{ Stdn.}$) mit HNT. Die zu den Reakt.- (Lösg.) Geschwindigkeiten des Salzes gehörigen Tangenten sind strichliert

fläche, die aus der Vorgeschichte der Präparate (wie Brenntemperatur, -dauer und Körnung) resultiert.

Kaustische Magnesiumpräparate können demnach durch folgende Messungen charakterisiert werden:

1. Leitfähigkeitsmessung im System HNT-Lösung + MgO-Präparat zur Erfassung des Gesamtablaufes der Reaktion.

2. Kolorimetrische Adsorptionsmessung der Menge des leicht löslichen Salzes im Reaktionsfiltrat.

3. Ermittlung der an der Festsubstanz haftenden Salzmenge aus der Differenz der HNT-Konzentration vor und nach der Reaktion.

Charakterisierung der MgO-Präparate nach den verschiedenen Methoden

MgO-Präparate werden sonst durch ihre chemische Zusammensetzung, CO₂-Gehalt, Körnung, spezifische Oberfläche und durch ihre Lösungswärme in 2 n HCl charakterisiert. Letztere Methode ist wegen ihres verhältnismäßig großen Zeitbedarfes im Betrieb nur selten anwendbar.

Vor kurzem haben *Kahler, Haas* und *Reischl*³ durch eine neue Titrationmethode die Reaktionsbereitschaft der MgO-Präparate zu erfassen versucht. Sie führt zu einer Unterscheidung zwischen verschieden aktiven Formen des MgO und gestattet auch eine prozentuelle Festlegung der einzelnen Anteile. Ihr Zeitbedarf entspricht dem, der für die Kalorimetrierung erforderlich ist.

Wir konnten allgemein feststellen, daß die mit bisher üblichen Methoden ermittelten Eigenschaften verschiedener Magnesiapräparate — wie Dissoziationsgrad, Lösungswärme u. dgl. — nicht symbar verlaufen. Der Verlauf der thermischen Zersetzung des Magnesiumcarbonates steht z. B. in keiner einfachen Relation zu der sich neu bildenden Oberfläche bzw. zum Energieinhalt. Hingegen konnten Beziehungen zwischen Präparat-eigenschaften und den mit der Pseudosäure meßbaren Effekten gefunden werden. Klare Beziehungen wurden nur an Präparaten gewonnen, deren neu entstandenes aktives MgO noch keiner Alterung bzw. Rekrystallisation ausgesetzt war, welche bei langen Brandzeiten und hohen Temperaturen erheblich wird.

a) *Abhängigkeit der Menge der adsorbierten Pseudosäure von der spezifischen Oberfläche der Präparate*

Erwartungsgemäß steht die Menge des Adsorpts in Beziehung zur Oberfläche des Adsorbens. Es wird angenommen, daß allein das durch die Zersetzung entstehende MgO für die Änderung der Oberflächengröße und des Adsorptionsvermögens verantwortlich ist, daher können beide Eigenschaftswerte auf aktives MgO bezogen werden. Für den Bereich der nicht gealterten Präparate ließ sich für diese Abhängigkeit mit guter Näherung eine empirische Beziehung aufstellen, die aus der Menge des adsorbierten HNT die spezifische Oberfläche finden läßt.

³ *F. Kahler, H. Haas* und *K. Reischl*, Radex-Rdsch. 1958, Heft 1, S. 47.

b) *Abhängigkeit der spezifischen Oberfläche der Präparate von der Menge des löslichen Salzes*

Ein Konnex zwischen der spezifischen Präparatoberfläche und der Menge des leicht löslichen Salzes, $\text{Mg}(\text{HNT})_2$, läßt sich wieder nur solange feststellen, als erstere nicht gealtert ist. Auch hier konnte eine Gleichung aufgestellt werden, die es ermöglicht, aus der Menge des löslichen Salzes die spezifische Oberfläche des Präparates zu ermitteln.

c) *Abhängigkeit der Lösungsgeschwindigkeit des Magnesiumsalzes der Pseudosäure von der Lösungswärme der Präparate*

Zwischen diesen beiden Größen wurde eine lineare Beziehung gefunden. Die Lösungsgeschwindigkeit läßt sich durch Leitfähigkeitsmessung — wofür eine eigene Vorrichtung konstruiert wurde — in kürzester Zeit bestimmen und somit auch die Lösungswärme des Präparats ermitteln.

Die Aktivität eines gebrannten Magnesits läßt sich auf diese Weise innerhalb weniger Minuten feststellen.

Die detaillierte Beschreibung der Experimente mit den dazugehörigen Tabellen und Diagrammen wird zu einem späteren Zeitpunkt veröffentlicht.