

# Zur Thermodynamik der Hydrate des Magnesiumcarbonats

Von

F. Halla

Soc. S. E. R. A. I. Brüssel 18, Chaussée d'Alseberg 1091

(Eingegangen am 22. Juni 1962)

Aus Löslichkeitsdaten von *Yanatyewa*<sup>1</sup> wurden Löslichkeitsprodukte von Hydraten des Mg-Carbonats und daraus die freien Enthalpien der Hydratation der Reaktionen Magnesit + 3 H<sub>2</sub>O, + 5 H<sub>2</sub>O und Nesquehonit + 2 H<sub>2</sub>O zu + 3500, + 3800, + 3950 (± 400 cal) bestimmt und auch Werte für Δ*S*, allerdings mit viel größerer Unsicherheit, angegeben.

Diese Werte bestätigen, daß die Hydratation des Magnesits zum Trihydrat mit Δ*H* > 0 von der Hydratation des Trihydrats zum Pentahydrat und von der Hydratation aller übrigen Mg-Salze mit andern Anionen abweicht.

Der einfachste Weg, um zu thermodynamischen Daten über die Hydratbildung zu gelangen, ist die Bestimmung der Löslichkeit der beiden ineinander übergehenden Hydratstufen. Aus ihr läßt sich dann das Löslichkeitsprodukt *L* des Hydrats ableiten, das mit der freien Enthalpie in dem bekannten, gleich zu erörternden Zusammenhang steht.

Im Falle der schwer löslichen Carbonate wird die Sättigungskonzentration *n<sub>s</sub>* der Bicarbonatlösung bestimmt, die sich in einer wäßrigen Phase einstellt, wenn diese mit CO<sub>2</sub> bekannten Partialdrucks, zweckmäßig 1 atm., gesättigt ist.

Bezeichnet γ den mittleren Aktivitätskoeffizienten der Bicarbonatlösung, so ist (vgl. etwa <sup>2</sup>) *L*<sub>MgCO<sub>3</sub></sub> gegeben durch

$$L_{\text{MgCO}_3} = \frac{4}{Q} (n_s \gamma)^3, \quad (1)$$

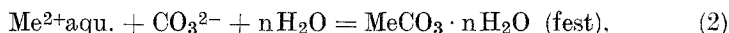
wo *Q* eine aus den beiden Dissoziationskonstanten der Kohlensäure und der Sättigungskonzentration des CO<sub>2</sub> beim herrschenden Partialdruck

<sup>1</sup> O. K. *Yanatyewa* und N. S. *Rassonskaya*, J. neorgan. Chim. [russ.] **6**, 1424 (1961).

<sup>2</sup> F. *Halla*, Z. physik. Chem. [N. F.] **17**, 368 (1958).

gebildete Konstante bedeutet. Sie ist in <sup>2</sup> für verschiedene Temperaturen tabelliert. Die Formel (26) in <sup>2</sup> ist infolge der Einführung des mittleren Aktivitätskoeffizienten durch unsere Formel (1) zu ersetzen, wie dies hier geschehen ist.

Für die Bildung des festen Carbonathydrats aus den Ionen (in den Standardzuständen der Aktivität  $a=1$ ) in Lösung



ist die Gleichgewichtskonstante

$$K^{-1} = (\text{Me}^{2+}) (\text{CO}_3^{2-}) (a_{\text{H}_2\text{O}})^3 = L_{\text{MeCO}_3} \quad (3)$$

und daher

$$\Delta G_1 = RT \ln L_{\text{MeCO}_3} \quad (4)$$

Für Differenzen zweier derartiger  $\Delta G_1$ -Werte ist die Beschränkung auf Ionenstandardzustände irrelevant.

$\gamma$  kann nach einer in <sup>2</sup> gegebenen Formel aus der Ionenstärke  $\mu$  ( $= 3 n_s$  für die reine Bicarbonatlösung) berechnet oder einem Tabellenwerk entnommen werden.

In den nachstehenden Auswertungen der Versuchsdaten von *Yanatyewa*<sup>1</sup> und älterer eigener Daten<sup>3</sup> haben wir die Gültigkeit der Formel zur Berechnung von  $\gamma$  aus  $\mu$  für die höchsten in Frage kommenden  $n_s$ -Werte, ferner Unabhängigkeit des  $\gamma$  von der Temperatur bis 60°C angenommen sowie  $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$  gesetzt.

Der Einfluß dieser Vereinfachung auf die  $\Delta G_1$ -Werte ergibt sich aus dem Vergleich des von uns nach (1) berechneten Wertes für das Löslichkeitsprodukt des Trihydrats  $\text{MgCO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  (Nesquehonit)  $L_N = 2,16 \cdot 10^{-5}$  bei 25°C mit den von *Wattenberg*, *Timmermann*<sup>4</sup> und *Kline*<sup>6</sup> bestimmten Werten 1,25 bzw.  $1,0 \cdot 10^{-5}$ . Man sieht, daß der berechnete Wert um etwa  $RT \ln 2 \sim 400$  cal negativer liegt als der experimentelle. Dies ist jedoch der extremste Fall (höchster  $n_s$ -Wert). Bei niedrigerem  $n_s$  dürften die Unterschiede nicht so groß sein und sich bei der später vorzunehmenden Differenzbildung auch teilweise herausheben.

In der nachstehenden Tabelle 1 sind  $n_s$ -Werte, die der Hauptsache nach den Versuchen von *Yanatyewa*<sup>1</sup> entstammen, ausgewertet.

Die Differenz  $\Delta G_1$  je zweier solcher  $\Delta G_1$ -Werte aus Tab. 1 ergibt die Änderung der freien Enthalpie eines zugeordneten Hydratationsvorganges, der in der Tab. 2 z. B. durch  $\text{M} + 3 \text{H}_2\text{O}$  symbolisiert ist, wobei M Magnesit  $\text{MgCO}_3$ , N Nesquehonit  $\text{MgCO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  und P das Pentahydrat bedeuten. Die aus diesen Kombinationen resultierenden Werte sind in Tab. 2 vereinigt.  $\Delta S$

<sup>3</sup> F. Halla und F. Ritter, Z. physik. Chem. A **175**, 63 (1935).

<sup>4</sup> H. Wattenberg und E. Timmermann, Kieler Meeresforsch. **2**, 85 (1937/38).

<sup>5</sup> F. Halla, Z. physik. Chem. [N. F.] **32**, 267 (1962).

<sup>6</sup> W. D. Kline, J. Amer. Chem. Soc. **51**, 2093 (1929).

ergibt sich, wegen der zweimaligen Differenzbildung, mit erheblich geringerer Genauigkeit aus dem Temperaturkoeffizienten von  $\Delta G$ . Die in Klammer beigefügten Werte sind mittels Division durch  $n$  erhalten, stellen also die auf 1 Mol  $\text{H}_2\text{O}$  bezogenen Größen dar.

Tabelle 1. Experimentelle Werte der Sättigungskonzentration  $n_s$  in Molen und die daraus berechneten Werte für das Löslichkeitsprodukt und die freie Enthalpie in cal der Bildung aus den Ionen für verschiedene Temperaturen

| Substanz  | $t^\circ\text{C}$ | 0      | 25       | 40       | 55                  |
|---|-------------------|--------|----------|----------|---------------------|
| $\text{MgCO}_3^{1,3}$   | $n_s \cdot 10^3$  | 22,52  | 16,5     | 12,87    | 15,59               |
| Magnesit  | $L_M \cdot 10^8$  | 3,01   | 3,44     | 2,19     | 8,18                |
|   | $\Delta G_1$      | — 9410 | — 10 190 | — 10 790 | — 10 650            |
| $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}^{1,3}$                           |                   |        |          |          |                     |
| Trihydrat   | $n_s$             | 0,3976 | 0,2193   | 0,1493   | (0,1009)<br>extrap. |
| Nesquehonit   | $L_N \cdot 10^5$  | 2,75   | 2,16     | 1,50     | 1,10                |
|   | $\Delta G_1$      | — 5620 | — 6370   | — 6910   | — 7550              |
| $\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}^1$                               | $t^\circ\text{C}$ | 0      | 10       | 15       |                     |
| Pentahydrat   | $n_s$             | 0,3392 | 0,3186   | 0,3108   |                     |
|   | $L_P \cdot 10^5$  | 1,992  | 2,755    | 3,229    |                     |
|   | $\Delta G_1$      | — 5880 | — 5910   | — 5920   |                     |
| $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}^1$ |                   |        |          |          |                     |
| Hydromagnesit   | $t^\circ\text{C}$ | 55     | 60       | 70       | 90                  |
|   | $n_s$             | 0,1003 | 0,0784   | 0,0455   | 0,0175              |
|   | $L_H \cdot 10^6$  | 9,19   | 5,78     | 1,77     | 1,65                |
|   | $\Delta G_1$      | — 7622 | — 7990   | — 9039   | — 9618              |

Tabelle 2. Werte der freien Enthalpie (in cal) und der Entropie für einige Hydratationsreaktionen bei verschiedenen Temperaturen

| Reaktion                                      | $t^\circ\text{C}$ | 0             | 25            | 40            | 55            |
|---|-------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| a $\text{M} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{N}$ | $\Delta G$        | + 3790 (1260) | + 3820 (1270) | + 3880 (1290) | + 3100 (1030) |
|   | $\Delta S$        |               | — 1,0 (0,3)   | — 4,0 (1,3)   |               |
| b $\text{M} + 5\text{H}_2\text{O} = \text{P}$ | $t^\circ\text{C}$ | 0             | 10            | 15            |               |
|   | $\Delta G$        | + 3530 (710)  | + 3810 (760)  | + 3950 (790)  |               |
|   | $\Delta S$        |               | — 5,0 (1,0)   | — 28,0 (5,6)  |               |
| c $\text{M} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{P}$ | $\Delta G$        | — 130 (—65)   | $\pm 0$       | + 70 (3,5)    |               |
|   | $\Delta S$        |               | — 13,0 (6,5)  | — 7,0 (3,5)   |               |

### Diskussion

Aus der Reihe der  $\Delta G_M$ -Werte fällt der Wert für  $55^\circ\text{C}$  heraus; er stammt aus einer anderen Versuchsreihe<sup>1</sup> als die Werte für 25 und 40 (eigentlich  $38,8^\circ\text{C}$ )<sup>2</sup>.

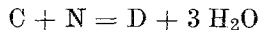
Auf alle Fälle ist zu erkennen, daß der Absolutwert von  $\Delta S$  klein ist, wie es für Reaktionen im kondensierten System zu erwarten ist, jedenfalls viel kleiner als der Wert  $-28,4$  für die Hydratationsentropie des  $Mg^{2+}$ -Ions in Lösung.

Letzterer Wert war in einer früheren Mitteilung<sup>5</sup> verwendet worden, um für die Reaktion a) in obiger Tabelle  $\Delta H$  aus  $\Delta G$  zu berechnen. Nach den eben gefundenen Werten für  $\Delta S$  ist dieses Verfahren unzulässig\*. Wir erhalten nunmehr zwischen 25 und 40°C  $\Delta H = +3820 - 298 \cdot 4,0 = +2680$  cal, nicht  $-7200$  cal.

Auffallend ist, daß die  $\Delta G$ -Werte für die beiden Reaktionen a) und b) sehr nahe zueinander liegen, unbeschadet der Anzahl  $n$  der ins Spiel tretenden Wassermoleküle.

Das Gleichgewicht zwischen den festen Bodenkörpern N und P liegt bei 10°C ( $\Delta G = \pm 0$ ), wie schon aus den  $n_s$ -Werten folgt.

In einer vorangegangenen Arbeit<sup>7</sup> war versucht worden, die in <sup>3</sup> entwickelte Methode (der Löslichkeitsbestimmung in zwei Tripelpunkten) auf die Reaktion (D = Dolomit)



anzuwenden und so indirekt zu den thermodynamischen Kennzahlen der in Tab. 2 unter a angeführten Trihydratbildung zu gelangen. Dabei wurden (in der dort gewählten Bezeichnungsweise) die Werte (in cal.)

$$\Delta F_3^\circ = 1480, \Delta S_3^\circ = -3,5, \Delta H_3^\circ = 430$$

erhalten, die mit den Werten

$$\Delta G_a^\circ = 3820, \Delta S_a^\circ = -1 \text{ bis } -4, \Delta H_a^\circ = 3820 - 300 \cdot (1 \text{ bis } 4) \\ \sim 3500 \text{ bis } 2600$$

der Tab. 2 identisch sein sollten.

Die Diskrepanz erklärt sich aus dem irreversiblen Charakter des Auflösungsvorganges in Systemen mit zwei Bodenkörpern, deren einer D oder M ist<sup>8</sup>. Die erstere Wertereihe ist also zugunsten der zweiten zu unterdrücken. Da jedoch die Vorzeichen in beiden Reihen identisch sind, behalten die in <sup>7</sup> gezogenen Schlüsse ihre Bedeutung.

Leider sind die Werte für  $\Delta S_b^\circ$  (und  $\Delta S_c^\circ$ ) in Tab. 2 zu ungenau, um  $\Delta H$  mit Sicherheit zu berechnen. Für die Reaktion c geht dies wohl und es ergibt sich  $\Delta H_c = +70 - 300 \cdot 7 \sim -2000$ , also ein negativer Wert. Das bedeutet, daß die Hydratation des Trihydrats zum Penta-hydrat sich wieder in das normale Schema der Hydratbildung wie bei den übrigen Mg-Salzen einfügt. Sonach weist nur das Trihydrat die bereits in <sup>7</sup> gekennzeichnete Ausnahmstellung auf.

<sup>7</sup> F. Halla, Z. physik. Chem. [N. F.] **22**, 133 (1959).

<sup>8</sup> F. Halla, Sedimentology, 1962, im Druck.

\* In <sup>5</sup> sind daher auf S. 268 die beiden vorletzten Absätze zu streichen.