

UNTERSUCHUNG DES EINFLUSSES DER ANALYSENBEDINGUNGEN AUF DIE ZERSETZUNG VON $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ UND DIE BILDUNG VON MAGNESIT MgCO_3

W. HÖLAND UND K. HEIDE

Otto-Schott-Institut der Sektion Chemie, Friedrich-Schiller-Universität, Jena (D.D.R.)

(Eingegangen am 25. September 1975)

ABSTRACT

The processes, which influence the decomposition of $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, could be determined by systematical variation of the analytical parameters. The original crystal structure exists in a wide temperature range during the decomposition. The formation of magnesite is a secondary reaction of the gaseous phase with the reaction product.

H_2O and CO_2 are released simultaneously in different proportions during the decomposition to 500°C . Stoichiometric intermediates were not found. The original crystal structure collapsed, when the last H_2O escapes. The ratio of MgCO_3 : MgO can be influenced by partial pressure of CO_2 in a wide range.

ZUSAMMENFASSUNG

Durch systematische Variation der Analysenparameter konnten für den komplexen Zersetzungsverlauf von $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ die reaktionsbestimmenden Prozesse erfasst werden. Die Ausgangsstruktur bleibt in einem relativ weiten Temperaturbereich während des Zersetzungs Vorganges haltbar. Eine Magnesitbildung erfolgt unter Normaldruck durch eine Sekundärreaktion der Gasphase mit dem Reaktionsprodukt.

Bei der Zersetzung wird bis ca. 500°C in unterschiedlichem Verhältnis gleichzeitig H_2O und CO_2 freigesetzt. Definierte Zwischenverbindungen liessen sich bei der dynamischen Zersetzung nicht nachweisen. Endpunkt der Zersetzung ist der Zusammenbruch des Ausgangsgitters unter Abgabe des letzten Wassergehaltes. Das Verhältnis von MgCO_3 : MgO kann durch den CO_2 Partialdruck in relativ weiten Grenzen beeinflusst werden.

EINLEITUNG

Die thermische Zersetzung von Hydromagnesit und anderen wasserhaltigen Magnesiumkarbonaten wurde bereits verschiedentlich untersucht^{1–4}. Charakteristisch für die Zersetzung ist ein mehrstufiger Zersetzungsverlauf. Ein ausgeprägter exothermer Effekt in den differenz-thermoanalytischen Kurven wird von Beck⁴ mit der Kristallisation von MgO in Verbindung gebracht. Jüntgen und Van Heeck²

wiesen oberhalb von 500°C bei der thermischen Zersetzung von $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ röntgenographisch die Bildung von Magnesit nach. Bei der Zersetzung von Nesquehonit $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ beschreibt Hladky³ die Bildung einer bisher nicht bekannten Zwischenverbindung $\text{MgO} \cdot 2\text{MgCO}_3$.

Aus den angeführten Arbeiten wird deutlich, dass die Versuchsparameter eine entscheidende Bedeutung für die Phasenbildung während des Zersetzungsverlaufes besitzen. Systematische Untersuchungen hierzu liegen bisher jedoch nicht vor.

Mit der vorliegenden Arbeit sollten durch systematische Untersuchungen der Einfluss der Analysenparameter auf die Zersetzung des Hydromagnesits und die Möglichkeiten für eine Steuerung der Zersetzung in bestimmte Richtungen festgestellt werden.

EXPERIMENTELLE VORAUSSETZUNGEN

Für alle experimentellen Untersuchungen wurde "basisches" Magnesiumkarbonat ($4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) p.a. des VEB Laborchemie Apolda verwendet.

Die Analysenbedingungen für die dynamische thermische Analyse sind in Tabelle 1 und Abb. 1 zusammengestellt. Zur Phasenidentifizierung wurden an den thermisch behandelten und abgeschreckten Proben röntgenographische (Horizontal-Diffraktometer, Siemens, Cu-K α -Str. Ni-Filter) und IR-spektrometrische (UR 20 VEB, Carl Zeiss, Jena, KBr-Presslinge, Probenmenge ca. 1 mg) Untersuchungen durchgeführt. Die Analyse der gasförmigen Reaktionsprodukte erfolgte unter

TABELLE 1

ANALYSENBEDINGUNGEN FÜR TGA

Thermoanalyzer, Mettler, 10 mg-Bereich, max. Empfindlichkeit 0.01 mg Skt.⁻¹; Derivatograph, 20 mg-Bereich; Pt-Pt/Rh-Thermoelemente; Referenzsubstanz: Al_2O_3 ; Probengewicht: (a) ca. 15 mg; (b) ca. 150 mg.

Typ	Aufheizgeschwindigk. ($^{\circ}\text{C min}^{-1}$)	Pt-Tiegel (Form s. Abb. 1)	Packungsdichte	Atmosphäre	Apparatur
1a	1	(1)	"geschüttet"	Ar; $8,5 \text{ l h}^{-1}$	Thermoanalyzer
1b	1	(1)	"zusammengedrückt"	Ar; $8,5 \text{ l h}^{-1}$	Thermoanalyzer
2a	10	(1)	"geschüttet"	Ar; $8,5 \text{ l h}^{-1}$	Thermoanalyzer
2b	10	(2)	"geschüttet"	Ar; $8,5 \text{ l h}^{-1}$	Thermoanalyzer
3a	10	(2)	"geschüttet"	Luft	Derivatograph
3b	10	(2)	"geschüttet"	CO_2 ; $8,5 \text{ l h}^{-1}$	Thermoanalyzer
4a	15	(1)	"geschüttet"	Ar; $8,5 \text{ l h}^{-1}$	Thermoanalyzer
4b	10	(1)	"zusammengedrückt"	Ar; $8,5 \text{ l h}^{-1}$	Thermoanalyzer

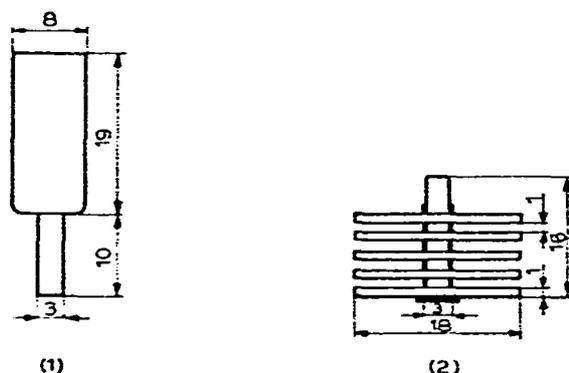


Abb. 1. Tiegelformen bei der thermogravimetrischen und massenspektrometrischen Analyse. Angaben in mm.

Atmosphärendruck gleichzeitig mit der thermogravimetrischen Analyse durch ein Quadrupolmassenspektrometer (Balzers, Lichtenstein) unter Verwendung eines Spezialofens mit Gaseinlassystem.

UNTERSUCHUNGSERGEBNISSE

Nach wie vor ist die ideale Zusammensetzung der Hydromagnesits problematisch (vergl. z.B. Friedel⁵). Aus den thermogravimetrischen Messungen ergab sich für das verwendete "basische Magnesiumkarbonat" ein Gewichtsverlust von $56,8 \pm 0,6\%$. Dieser Gewichtsverlust stimmte mit der Formel für den "idealen Hydromagnesit" mit einem Verhältnis von $5\text{MgO}:4\text{CO}_2:4\text{H}_2\text{O}$ von $35,7:28,6:35,7$ gegenüber der anderen Formeln für Hydromagnesit überein (theoretischer Verlust $56,9\%$). IR-Absorption und d -Werte stimmten gut mit Literaturangaben für "Hydromagnesit" überein^{6,7}.

Aus einer grossen Zahl von Versuchen bei verschiedenen Aufnahmebedingungen (Variation der Aufheizgeschwindigkeit, Tiegelform, Probemenge, Packungsdichte, Atmosphäre und Druck) ergibt sich eine systematische Änderung der thermischen Zersetzung. Dies kann beispielhaft an zwei Versuchsreihen (ca. 15 mg bzw. 150 mg) gezeigt werden. Auf der Abb. 2 ist bei einer Einwaage von ca. 15 mg die Abhängigkeit des Zersetzungsverlaufes von den Analysenbedingungen wiedergegeben.

Man kann hierbei vier Typen von Zersetzungsreaktionen feststellen, die sich hinsichtlich der H_2O - und CO_2 -Abgabe unterscheiden.

Typ 1. Die Zersetzung verläuft in zwei Stufen. Aus den thermogravimetrischen Kurven errechnet sich: bis nach Abschluss der Reaktion B' bei ca. 300°C $26,5\%$ des Gesamtgewichtsverlustes. Dies würde ungefähr dem Verlust von vier Molen H_2O entsprechen. Daraus würde weiterhin folgen, dass in der Stufe C zwischen 300 und 430°C zusammen mit CO_2 noch ca. 1 Mol H_2O abgegeben werden müsste. Während der thermischen Zersetzung konnte röntgenographisch keine Phasenneubildung (z.B. MgCO_3 oder MgO) bis zu Temperaturen von ca. 450°C nachgewiesen werden. Die Reaktionsprodukte sind nach der ersten Zersetzungsstufe röntgenamorph.

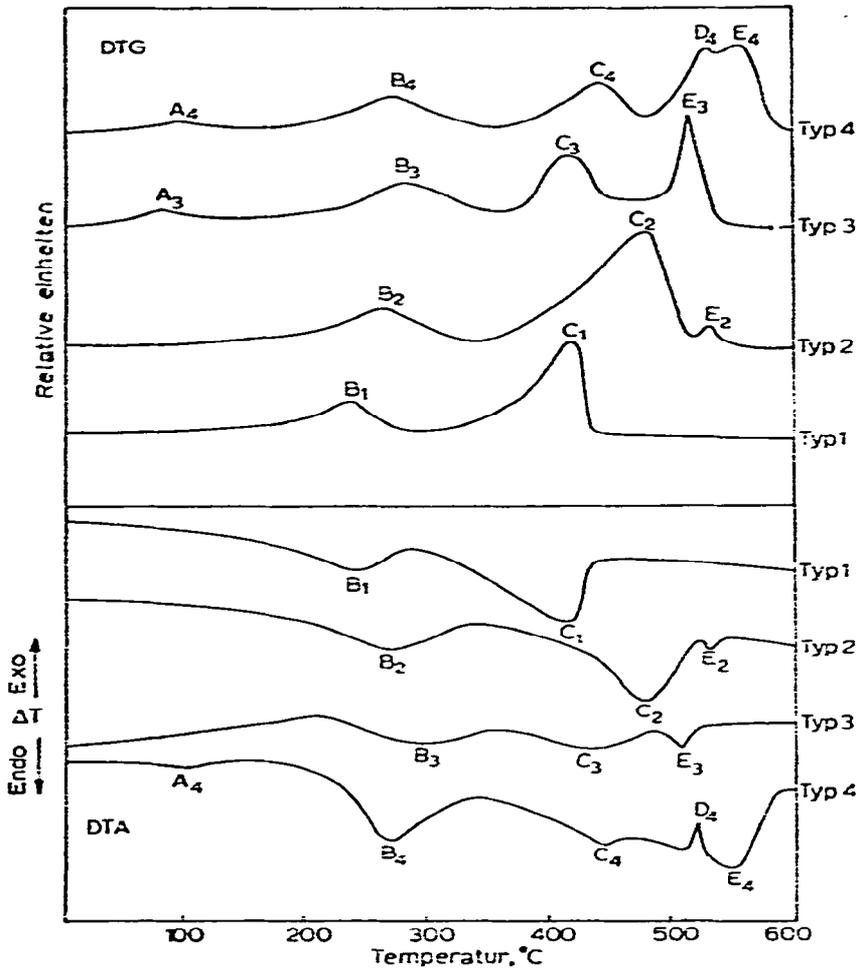


Abb. 2. DTG- und DTA-Kurven der thermischen Zersetzung von Hydromagnesit (ca. 15 mg) in Abhängigkeit von den Analysenbedingungen (vergl. Tabelle 1).

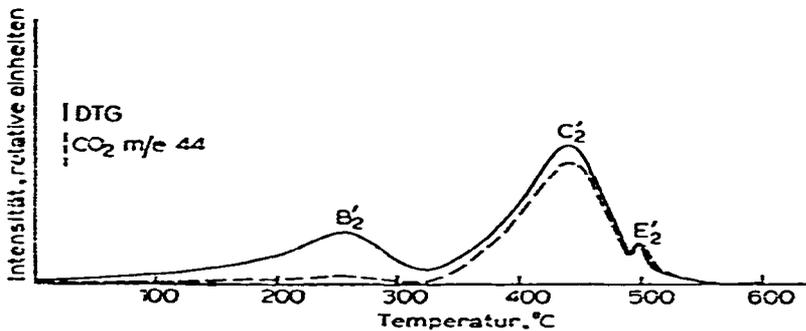


Abb. 3. Kombinierte thermogravimetrische und massenspektrometrische Analyse der Zersetzung von Hydromagnesit (Typ 2, Aufnahmebedingungen Tabelle 1, Spalte 2b). Die relativen Intensitäten wurden zum besseren Vergleich auf die Intensität der Reaktion E'_2 normiert.

Typ 2. Bis zu einem Temperaturbereich von ca. 350°C erfolgt ein Gewichtsverlust von ca. 33% des gesamten Gewichtsverlustes (Ende von Reaktion B₂). Formal entspricht dies ungefähr dem Verlust von 5 Molen H₂O. Jedoch zeigt die massenspektrometrische Analyse, dass bereits in diesem Reaktionsbereich zusammen mit H₂O auch CO₂ abgegeben wird (vergl. Abb. 3).

Hieraus folgt, dass die H₂O-Abgabe ebenfalls bei 350°C nicht abgeschlossen ist. Innerhalb der Messgenauigkeit entspricht die Reaktion E₂ einer reinen CO₂-Abgabe (auf die apparativen Schwierigkeiten des massenspektrometrischen Nachweises kleiner H₂O-Gehalte in einem Träger- und Reaktionsgas unter Normaldruck kann in diesem Zusammenhang nicht näher eingegangen werden (Eichhorn⁸). Alle Reaktionen sind mit einem Wärmeverbrauch verbunden und lassen sich in der DTA-Kurve als endotherme Effekte nachweisen. Röntgenographisch lässt sich die Stabilität der Hydromagnesitstruktur unter diesen Bedingungen bis ca. 350°C bestimmen. Bei höheren Temperaturen fällt bis zu ca. 560°C ein röntgenamorphes Produkt an.

Typ 3. Unter 100°C lässt sich bei den in Tabelle 1 angegebenen Analysenbedingungen ein Gewichtsverlust beobachten, der formal dem Verlust von ca. 1 Mol H₂O entspricht (A₃). Für die Zersetzungsstufen B₃, C₃ und E₃ erfolgt die Gasabgabe ähnlich wie bei dem Typ 2. Abweichend ist jedoch die deutliche Trennung von Reaktion C und E sowie die Änderung der Verhältnisse des Gewichtsverlustes bei diesen Stufen. Besonders deutlich wird dieser Unterschied bei Zersetzung unter CO₂-Atmosphäre (vergl. Abb. 4). Unter diesen Bedingungen lässt sich eindeutig bei

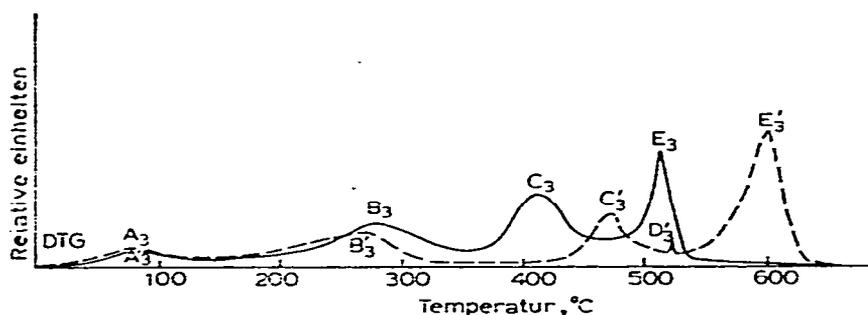


Abb. 4. Thermische Zersetzung von Hydromagnesit unter Luft bzw. unter CO₂-Atmosphäre (Tabelle 1, Typ 3a und 3b). A, B, C, D, E = Einwaage 15 mg. A', B', C', D', E' = Einwaage 150 mg.

ca. 520°C eine weitere Zersetzungsstufe nachweisen (Reaktion D). Röntgenographisch wird sich nach der Zersetzung bei D Magnesit analysiert. Aus der thermogravimetrischen Kurve lässt sich mit der Zersetzung bei E der Anteil der Magnesitbildung berechnen. Unter CO₂-Atmosphäre bilden sich ca. 3 Mole Magnesit aus einem Mol des eingesetzten Hydromagnesits.

Typ 4. Vergrößert man die Packungsdichte und erniedrigt dadurch die Diffusionsgeschwindigkeit von CO₂ durch die Probe (dies entspricht einer Erhöhung

des Partialdruckes in der Probe), so erfolgt die Zersetzung ebenfalls in 5 Stufen (vergl. Abb. 2 und 5). Die Reaktion D ist jedoch mit einem wesentlich grösseren Gewichtsverlust (ca. $1\frac{1}{2}$ Mol CO_2 und ca. $\frac{1}{2}$ Mol H_2O) und einer stark exothermen Wärmetönung verbunden.

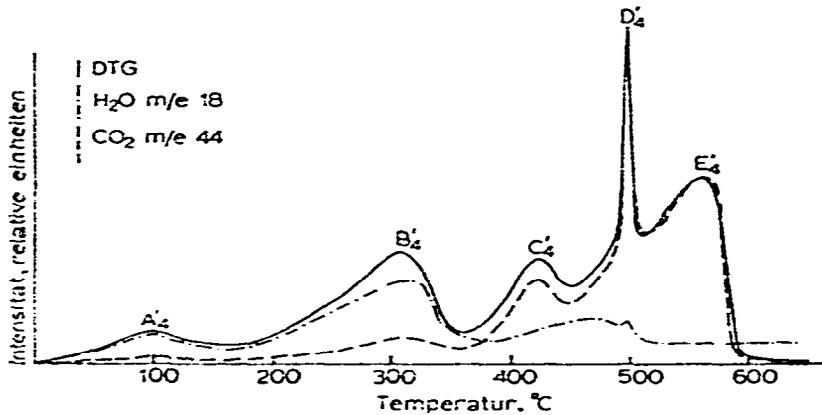


Abb. 5. Kombinierte thermogravimetrische und massenspektrometrische Analyse der Zersetzung von Hydromagnesit. Einwaage 150 mg (vergl. Tabelle I, Typ 4b).

Röntgenographisch und IR-spektroskopisch lässt sich nach der exothermen Reaktion nur Magnesit und kein Periklas MgO nachweisen. Die simultane Gasanalyse bei einer Probenmenge von ca. 150 mg ergibt, dass ähnlich wie bei den anderen Zersetzungstypen die CO_2 -Abspaltung bereits mit der ersten Reaktion (A) einsetzt. Bei der Zersetzung in D wird überwiegend CO_2 freigesetzt (ca. $1\frac{1}{2}$ Mol CO_2 und ca. $\frac{1}{2}$ Mol H_2O). Die Dehydratisierung ist erst mit dieser Reaktion abgeschlossen (vergl. Abb. 5)! Die Reaktion E entspricht der Zersetzung des gebildeten Magnesits.

DISKUSSION DER MESSERGEBNISSE

Aus den vorliegenden Untersuchungsergebnissen lassen sich Möglichkeiten für eine gezielte Steuerung der Magnesitbildung bei der thermischen Zersetzung des Hydromagnesits ableiten. Maximale Magnesitbildung ist unter erhöhtem CO_2 -Partialdruck in der Gasatmosphäre über der Probe zu erreichen. Durch Erhöhung der Packungsdichte bzw. der Aufheizgeschwindigkeit und der Masse kann im Innern der Probe lokal ebenfalls ein erhöhter CO_2 -Partialdruck erzeugt werden, der zu einer verstärkten Magnesitbildung die Voraussetzungen schafft. Die Magnesitausbeuten werden hier jedoch geringer (vergl. schematische Zusammenstellung in Abb. 6). Weiterhin wird deutlich, dass die exotherme Reaktion bei ca. 500°C nicht primär durch die Kristallisation des MgCO_3 oder MgO zu erklären ist, sondern durch den explosionsartigen Zerfall der Hydromagnesitstruktur. Hierbei werden die Reste des noch in der Struktur gebundenen Wassers abgegeben und Magnesit kristallisiert.

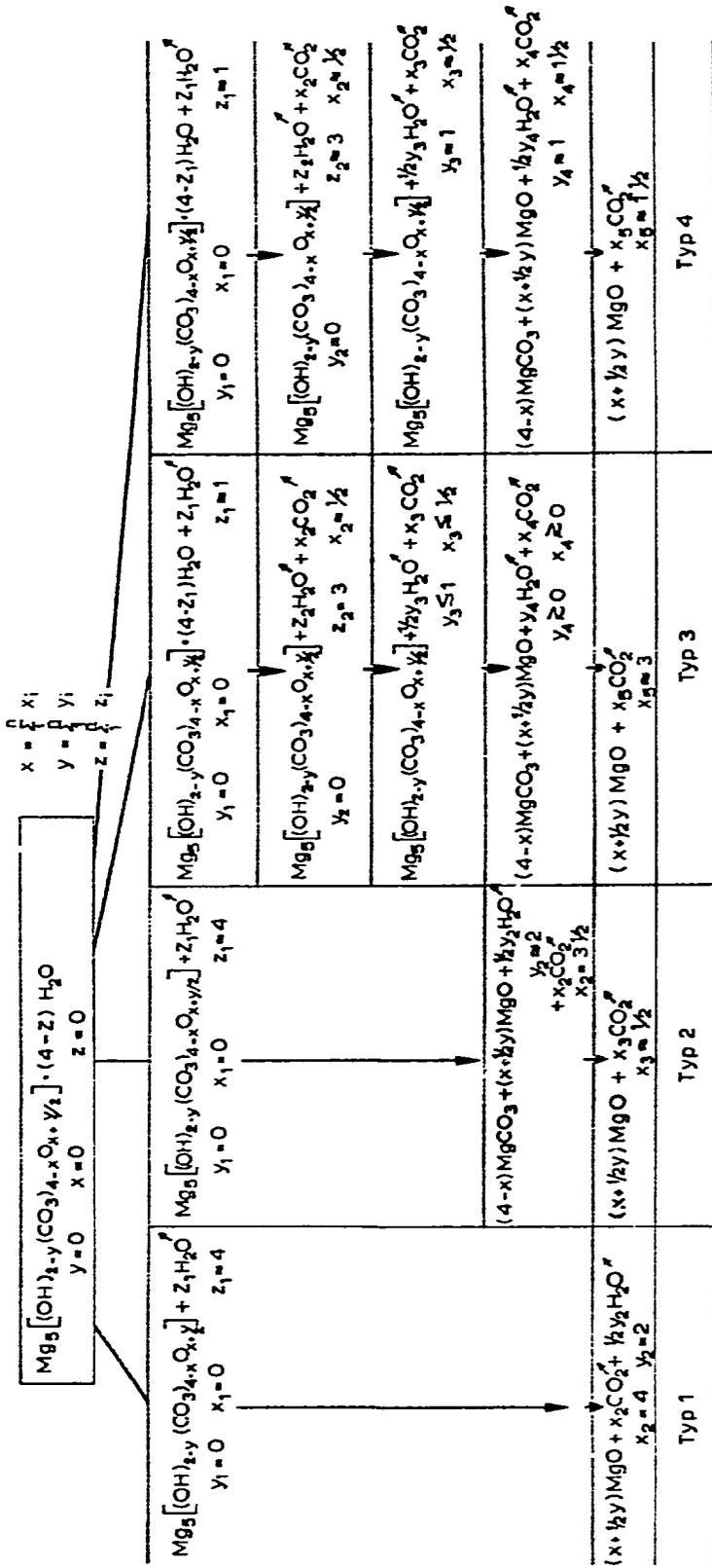


Abb. 6. Der chemische Reaktionsablauf bei der thermischen Zersetzung von Hydromagnesit bei unterschiedlichen Analysenbedingungen. x, y, z , sind die nicht-stöchiometrischen Koeffizienten, für die Hydroxidzersetzung (y), für die Karbonatzersetzung (x) und für die Kristallwasserabgabe (z).

Der massenspektrometrische Nachweis von einer Wasserabgabe bis zu 500°C macht die Bildung von weiteren wasserfreien Zwischenzuständen (z.B. $\text{MgCO}_3 \cdot x\text{MgO}$) in diesem Temperaturbereich unter dynamischen Bedingungen relativ unwahrscheinlich.

Hinweise auf die Existenz einer solchen Verbindung nach den Untersuchungen von Hladky³ konnten weder röntgenographisch noch spektroskopisch gefunden werden. Thermogravimetrisch kann hierzu ohne ergänzende Messungen keine eindeutige Aussage gemacht werden.

Nach den vorliegenden Analysen wird der Zersetzungsmechanismus offensichtlich durch die Zersetzung von komplexen Baueinheiten, wie z.B. Mg-Koordinationspolyedern mit Sauerstoff der CO_3 -Gruppen, OH-Gruppen und H_2O -Gruppen, bestimmt. Die thermische Zersetzung erfolgt nicht durch Zerfall in $\text{Mg}(\text{OH})_2$ und MgCO_3 bei Abgabe des Kristallwassers, sondern Magnesit bildet sich sekundär, wenn der CO_2 -Partialdruck eine Rekombination zu $(\text{Mg}(\text{O}))_6(\text{CO}_3)$ -Polyedern möglich macht.

Eine endgültige Klärung über die Struktur der komplexen Baueinheiten ist mit einer vollständigen Strukturaufklärung zu erwarten.

DANK

Herrn Dipl.-Chem. Eichhorn danken wir für die Unterstützung bei Durchführung der Messungen.

LITERATUR

- 1 G. Liptay, *Atlas of Thermoanalytical Curves*, Akademia Kiado, Budapest, 1971.
- 2 H. Jüntgen, K. H. van Heeck und W. Peters, *Ber. Bunsenges.*, 71 (1967) 118.
- 3 G. Hladky, *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.*, 3 (1975) 115.
- 4 C. W. Beck, *Am. Mineral.*, 35 (1950) 985.
- 5 B. Friedel, *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.*, 5 (1975) 196.
- 6 W. B. White, *Am. Mineral.*, 56 (1971) 46.
- 7 W. E. Tröger, *Optische Bestimmung der gesteinsbildenden Mineralien*, 4. Neubearb., H. H. Bam-bauer, Stuttgart, 1971.
- 8 H. J. Eichhorn, persönliche Mitteilung.