

FREIBERGER
FORSCHUNGSHEFTE

A 171

DEUTSCHE AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN ZU BERLIN

Forschungsgemeinschaft der naturwissenschaftlichen,
technischen und medizinischen Institute
Arbeitsstelle für Mineralsalzforschung

HEINZ DIETZEL

**Physikalisch-chemische Grundlagen
des Systems $MgCl_2$ - MgO - H_2O**

HEINZ DIETZEL

**Die dynamischen Viskositäten im System $MgCl_2$ - H_2O
zwischen 20° und 140° C**



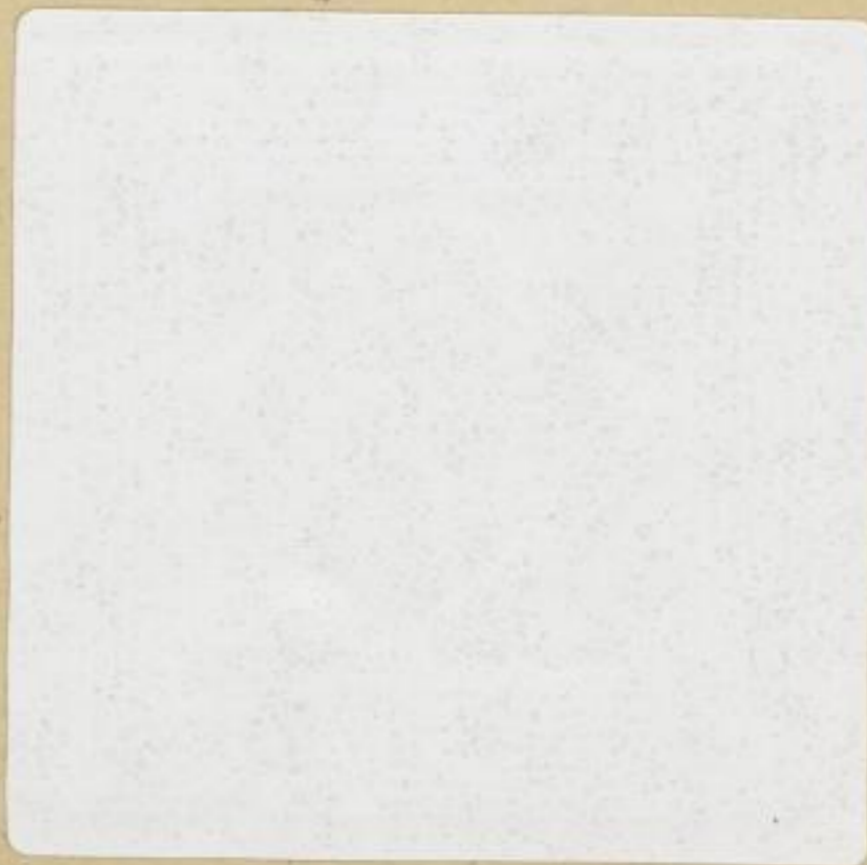
FFH
A171
b

AKADEMIE-VERLAG BERLIN

1960

XVI 1142^{A 171}
b

Bücherei
• Bergakademie •
Freiberg i. Sa.



TU BERGAKADEMIE FREIBERG



XVI1142.A171B

FREIBERGER FORSCHUNGSHEFTE

A 171

Aus der Arbeitsstelle für Mineralsalzforschung
der Deutschen Akademie der Wissenschaften
zu Berlin

Leiter: Prof. Dr. F. SEROWY

FREIBERGER FORSCHUNGSHEFTE

Herausgegeben vom Rektor der Bergakademie Freiberg

A 171

DEUTSCHE AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN
ZU BERLIN

Forschungsgemeinschaft der naturwissenschaftlichen,
technischen und medizinischen Institute
Arbeitsstelle für Mineralsalzforschung

Physikalisch-chemische Grundlagen des Systems $\text{MgCl}_2\text{-MgO-H}_2\text{O}$

Von HEINZ DIETZEL

Die dynamischen Viskositäten im System $\text{MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ zwischen 20° und 140°C

Von HEINZ DIETZEL



A k a d e m i e - V e r l a g - B e r l i n

Freib. Forsch.-H.	A 171	S. 1—39	8 Bilder	2 Anlagen	2 Tabellen	Berlin, August 1960
-------------------	-------	---------	----------	-----------	------------	---------------------

I N H A L T

HEINZ DIETZEL	
Physikalisch-chemische Grundlagen des Systems $MgCl_2-MgO-H_2O$	5
HEINZ DIETZEL	
Die dynamischen Viskositäten im System $MgCl_2-H_2O$ zwischen 20° und 140° C	25



IV 1142 (a 171) b

0

Die Manuskripte wurden am 6. 5. 1960 zur Veröffentlichung eingereicht

„Freiberger Forschungshefte“, Schriftenreihe für alle Gebiete der Montanwissenschaften. Herausgeber: Der Rektor der Bergakademie Freiberg, Prof. Dr.-Ing. habil. O. Oelsner. — Chefredakteur: Dipl.-Ing. R. Wendler, Freiberg, Klubhaus der Bergakademie, A.-Bebel-Str. 5 (Ruf 2497). — Verlag: Akademie-Verlag GmbH, Berlin W 1, Leipziger Str. 3-4 (Ruf 220441), Postscheckkonto 350 21. — Die Freiberger Forschungshefte erscheinen in zwangloser Folge in den Reihen A, B, C und D. Ausführliches Verzeichnis aller lieferbaren Hefte von der Redaktion der Bergakademie oder dem Akademie-Verlag. — Preis dieses Heftes: 3,— DM. Bestell-Nr. 2062/A 171. — Vertrieb: Für das Gebiet der Deutschen Demokratischen Republik durch den Buchhandel; für das Gebiet der Deutschen Bundesrepublik durch den Buchhandel (Auslieferung KUNST UND WISSEN, Erich Bieber, Stuttgart S, Wilhelmstraße 4-6); für das gesamte Ausland durch eine Importbuchhandlung, den Deutschen Buch-Export und -Import GmbH, Leipzig C 1, Postschließfach 276, oder den Verlag.

Gesamtherstellung: Druckwerkstätten Stollberg VOB, Stollberg (Erzgeb.), A.-Bebel-Str. 16 - VOB UNION - III/6/50 1 860 (597). — Veröffentlicht unter der Lizenz-Nr. 202·100/624/60 des Ministeriums für Kultur, HV Verlagswesen, der Deutschen Demokratischen Republik. — Printed in Germany. — Alle Rechte vorbehalten. — ES 18 C 2.

(60. 1930)

Physikalisch-chemische Grundlagen
des Systems $\text{MgCl}_2\text{-MgO-H}_2\text{O}$

Von
HEINZ DIETZEL

Handwritten text, likely bleed-through from the reverse side of the page. The text is faint and mostly illegible due to fading and the texture of the paper. Some words are difficult to discern but appear to be arranged in several lines.

Das System $\text{MgCl}_2\text{--MgO--H}_2\text{O}$ bildet die Basis einer Anzahl von technisch wichtigen Prozessen. Seine schwierige und zeitraubende experimentelle Behandlung ergibt nicht immer eindeutige Aussagen, viele Fragen der Grundlagenforschung bleiben auch heute noch zu klären.

In der vorliegenden Arbeit wird an Hand der Literatur eine Übersicht über Löslichkeitsverhältnisse unter Berücksichtigung der Bodenkörper gegeben. Der zeitliche Verlauf des Lösens und Kristallisierens der basischen Komponente sowie die Anschauungen über die Bildung von Verbindungen in Lösungen des genannten Systems werden besprochen. Ein weiterer Abschnitt bringt unter Berücksichtigung der röntgenographischen Befunde den Zusammenhang der bei der MgO -Darstellung aus Hydroxychloriden des Mg auftretenden Verbindungen. Schließlich werden die Auffassungen über die Bildung von Magnesiaement einander gegenübergestellt.

Einführung

Das System $\text{MgCl}_2\text{--MgO--H}_2\text{O}$ bildet einerseits die wissenschaftliche Grundlage für die Herstellung von Magnesiaement nach SOREL [1], zum anderen für den Umsatz von Magnesiumchloridlösung mit Kalziumhydroxyd zu Magnesiumhydroxyd mit dem Ziel der Weiterverarbeitung des letzteren zu Magnesiumoxyd. Ebenso ist das genannte System für die thermische Zersetzung von festen Magnesiumchloridhydraten durch Wasserdampf unter Bildung von Magnesiumoxyd und Salzsäure bzw. bei Gegenwart von Sauerstoff unter Bildung von Magnesiumoxyd und Chlor sowie für die thermische Zersetzung von Hydroxychloriden des Magnesiums mit anschließender Chlorierung zum Zweck der Gewinnung von wasserfreiem Magnesiumchlorid und letztlich Magnesiummetall von Bedeutung. Diese Probleme stehen mit den Verwertungsmöglichkeiten von Endlaugen der Kaliindustrie in engem Zusammenhang, insbesondere dann, wenn ihre Rohsalze wesentliche carnallitische Anteile aufweisen. Schließlich dürfte das System $\text{MgCl}_2\text{--MgO--H}_2\text{O}$ beim Löseprozeß der Kalisalze und den dabei auftretenden Korrosionsfragen eine gewisse Rolle spielen.

Trotz der technischen Bedeutung, die auch durch zahlreiche Patente ausgewiesen wird, ist im System $\text{MgCl}_2\text{--MgO--H}_2\text{O}$ in wissenschaftlicher Hinsicht manches ungeklärt; sich widersprechende Aussagen sind des öfteren zu finden, z. B. in den Angaben über die Lösungsgleichgewichte einschließlich der auftretenden Bodenkörper bei Zimmertemperatur. Ebenso sind die Kenntnisse über die Mechanismen des Lösens von Magnesiumoxyd in Magnesiumchloridlösungen und des Kristallisierens von Hydroxychloriden des Magnesiums sowie der in Lösung existierenden Verbindungen nur wenig gesichert.

Aus den experimentellen Schwierigkeiten und dem großen Zeitbedarf bei der Bearbeitung dieses Systems erklärt sich der relativ geringe Umfang an bekannten

physikalisch-chemischen Daten, wie z. B. Dichten, Viskositäten, kalorischen Werten, Dampfdrücken usw. Dieselben Gründe mögen dafür maßgebend sein, daß die Untersuchungen zu einem beträchtlichen Teil bei Zimmertemperatur durchgeführt worden sind, obwohl bei den eingangs erwähnten Problemen Untersuchungen bis etwa 520°C, dem Beginn der reinen Magnesiumoxydbildung für das Gleichgewicht $\text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MgO} + 2 \text{HCl}$, wünschenswert sind.

Bei den dargelegten Verhältnissen erschien im Hinblick der Klärung der Thematik für eine entsprechende Grundlagenforschung die kritische Prüfung der bereits vorhandenen Ergebnisse notwendig. Über diese soll hier berichtet werden.

Lösungsgleichgewichte im System $\text{MgCl}_2\text{--MgO--H}_2\text{O}$

Löslichkeitsuntersuchungen sind, soweit aus der Literatur bekannt ist, vornehmlich bei Zimmertemperatur durchgeführt worden. Von den älteren Arbeiten sind die Veröffentlichungen von ROBINSON und WAGGAMAN [2] und von DRIOT [3] bemerkenswert. Von jüngeren Studien sind diejenigen von D'ANS und KATZ [4] und D'ANS, BUSSE und FREUND [5] zu nennen. Aus diesen Untersuchungen geht hervor, daß die Einstellung der Lösungsgleichgewichte im System $\text{MgCl}_2\text{--MgO--H}_2\text{O}$ erhebliche Zeit benötigt. ROBINSON und WAGGAMAN [2] schüttelten jeweils 1 g stark geblühtes MgO in 200 ml MgCl_2 -Lösung verschiedener Konzentration unter öfterem Zerdrücken des Bodenkörpers sechs Monate lang. Nach CHASSEVENT [6] ist die Gleichgewichtseinstellung erst nach einem Jahr erreicht.

Die aus den genannten Arbeiten bekannt gewordenen Daten stimmen hinsichtlich der Größenordnung überein. Im Bereich von 10,89 bis 17,49% MgCl_2 , entsprechend den Angaben von BURY und DAVIES [7] bzw. MAEDA und YAMANE [8], ist ein Knickpunkt der MgO-Isotherme festgestellt worden. Auf die unterschiedlichen Angaben seiner Lage wird weiter unten eingegangen. Mit dem Knickpunkt der MgO-Isotherme ist ein Wechsel des Bodenkörpers verbunden. Während unterhalb des Übergangspunktes Mg(OH)_2 auftritt, ist darüber ein Magnesiumhydroxychlorid, nach ROBINSON und WAGGAMAN [2] $\text{MgCl}_2 \cdot 3 \text{MgO} \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, der stabile Bodenkörper.

Im scheinbaren Gegensatz zu diesen Ergebnissen stehen die Angaben von D'ANS und KATZ [4]. Nach diesen nimmt die Löslichkeit des MgO, das als Mg(OH)_2 zu den MgCl_2 -Lösungen gegeben wird, mit steigender MgCl_2 -Konzentration sehr stark zu und erreicht bei 30% MgCl_2 mit 0,035% MgO etwa den vierzehnfachen Wert der Sättigung an MgO, wie er von ROBINSON und WAGGAMAN [2] gefunden wurde. Für niedrige MgCl_2 -Konzentrationen bestätigen die Zahlen von D'ANS und KATZ diejenigen von GJALDBAEK [9].

Infolge des geringen Löslichkeitsunterschiedes des $\text{MgCl}_2 \cdot 3 \text{MgO} \cdot 10\text{--}12 \text{H}_2\text{O}$ gegenüber Mg(OH)_2 ist nach D'ANS und KATZ [4] der Übergangspunkt nur wenig ausgeprägt, in neuester Zeit ist er von D'ANS, BUSSE und FREUND [5] nach konduktometrischen Titrations bei 5% MgCl_2 gefunden worden. Diese Konzentrationsangabe ist gegenüber denjenigen anderer Autoren extrem niedrig. Sie

zeigt aber, daß der scheinbar starke Anstieg der Löslichkeitskurve von Mg(OH)_2 im metastabilen Gebiet liegt. Der stabile Bodenkörper $\text{MgCl}_2 \cdot 3 \text{Mg(OH)}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ nach D'ANS, BUSSE und FREUND zeigt Löslichkeitswerte, wie sie beim Lösen von MgO in MgCl_2 -Lösungen erhalten werden.

Die Ergebnisse von D'ANS und KATZ bzw. D'ANS, BUSSE und FREUND stehen im Widerspruch zu der Aussage von FEITKNECHT [10], der annimmt, daß von konzentrierter Chloridlösung praktisch kein Hydroxyd aufgenommen wird und somit auch kein Hydroxychlorid aus derartigen Lösungen erhalten werden kann.

Die wesentlichen Löslichkeitswerte bei Zimmertemperatur sind mit Ausnahme der relativ stark streuenden Werte nach CHASSEVENT [6] in Bild 1 dargestellt.

Was die Löslichkeit von MgO in MgCl_2 -Lösungen bei höheren Temperaturen anbetrifft, so sind die Angaben von DRIOT [3] für 70°C zu beachten. Nach ihm sind diese Werte etwa doppelt so hoch wie diejenigen von 25°C . Für 100°C geben WALTER-LÉVY und BIANCO [11] 0,03 Mole MgO auf 1000 g Lösung an, das sind 0,121‰ MgO .

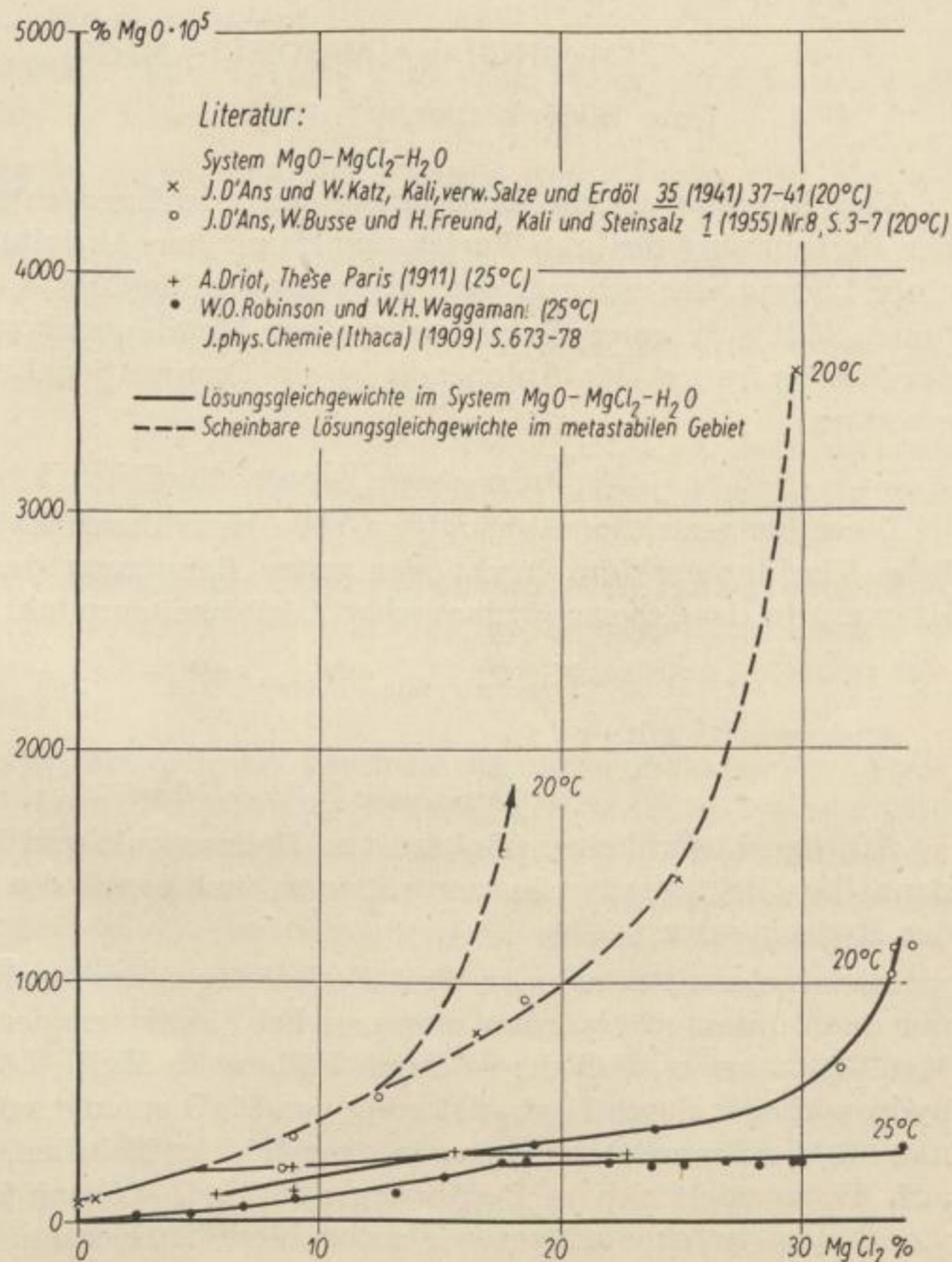
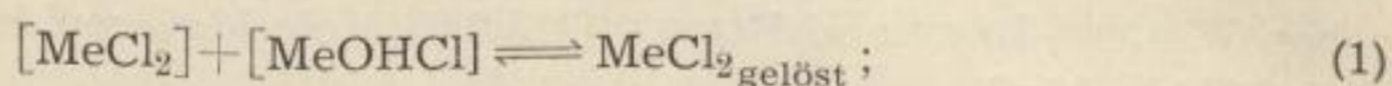


Bild 1
 Löslichkeiten im System
 $\text{MgCl}_2\text{—MgO—H}_2\text{O}$ bei
 Zimmertemperatur

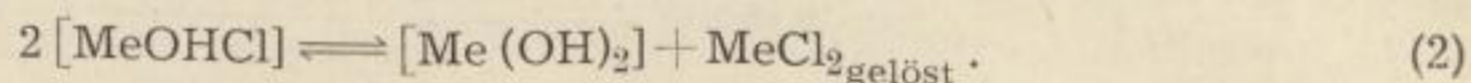
Bodenkörper

Für die Annahme, daß im System $\text{MeCl}_2\text{—MeO—H}_2\text{O}$ zwei Bodenkörper existieren, nämlich Hydroxychlorid und Hydroxyd (außer dem Bodenkörper MeCl_2 für den Fall der gesättigten Lösung), gelten nach FEITKNECHT [12] folgende Bedingungen:

- Die obere Beständigkeitsgrenze für das Hydroxysalz MeOHCl fällt mit der Sättigungskonzentration (c_s) der Lösung an MeCl_2 zusammen.
- Die untere Beständigkeitsgrenze für das Hydroxysalz bildet die Gleichgewichtskonzentration (c_g) für die Koexistenz des Hydroxysalzes mit dem Hydroxyd.
- Entsprechend lassen sich folgende Gleichgewichte formulieren:
für a)



für b)



[] = feste Bodenkörper.

Von Interesse ist die Berechnung der Gleichgewichtskonzentration c_g . Aus der Bestimmung des pH^+ -Wertes und damit der Aktivität der OH-Ionen (a_{OH^-}) einer Lösung, die sich mit dem Hydroxysalz $\text{Me}(\text{OH})_m\text{X}_n$ im Gleichgewicht befindet, läßt sich unter Zuhilfenahme der Metallionenkonzentration ($c_{\text{Me}^{2+}}$) und der Konzentration der Anionen (c_{X^-}) ein „konventionelles“ Löslichkeitsprodukt errechnen:

$$K_{\text{Hydroxysalz}} = c_{\text{Me}^{2+}} \cdot a_{\text{OH}^-}^m \cdot c_{\text{X}^-}^n \quad (3)$$

Diese konzentrationsabhängige Größe kann durch Extrapolation auf unendliche Verdünnung (graphisch oder unter Benutzung der Formel von DEBYE-HÜCKEL) in das „thermodynamische“ Löslichkeitsprodukt überführt werden:

$$K_{\text{Hydroxysalz}} = a_{\text{Me}^{2+}} \cdot a_{\text{OH}^-}^m \cdot a_{\text{X}^-}^n \quad (4)$$

Andererseits gilt:

$$K_{\text{Hydroxyd}} = a_{\text{Me}^{2+}} \cdot a_{\text{OH}^-}^2 \quad (5)$$

Aus den Löslichkeitsprodukten von Hydroxysalz und Hydroxyd ergeben sich dann die Gleichgewichtskonzentrationen und damit die Beständigkeitsgrenzen der Hydroxysalze.

Mit wenigen Ausnahmen sind Bodenkörper des Systems $\text{MgCl}_2\text{—MgO—H}_2\text{O}$ nur dann untersucht worden, wenn sie bei Zimmertemperatur hergestellt waren. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ — sei es, daß dieses durch Fällung in MgCl_2 -Lösungen mittels Alkali-hydroxyd oder durch Hydratisierung von MgO erzeugt wird — tritt nach GJALDBAEK [9] bei Zimmertemperatur in einer leichter löslichen, primären Modifikation auf. Sie wandelt sich in Berührung mit MgCl_2 -Lösung im Laufe von zwei bis vier Tagen in eine schwerer lösliche Modifikation um. Weitere Umwandlung

unterbleibt, wie durch die nach diesem Zeitpunkt eintretende Konstanz des p_{H^+} -Wertes nach EMK-Messungen zeigt.

Die von DRIOT [3] und von ROBINSON und WAGGAMAN [2] stammende Annahme, daß sich als Bodenkörper in verdünnten MgCl_2 -Lösungen feste Lösungen von $\text{Mg}(\text{OH})_2$ und Hydroxychlorid bilden, könnte einmal durch die leichte Adsorbierbarkeit von MgCl_2 an $\text{Mg}(\text{OH})_2$ erklärt werden, zum anderen durch das metastabile Auftreten der Bodenkörper.

Das oberhalb des Übergangspunktes zu erwartende Hydroxychlorid bildet den Gegenstand zahlreicher Diskussionen. Das von ROBINSON und WAGGAMAN [2] gefundene Verhältnis $\text{MgCl}_2 : \text{MgO} = 1 : 3$ wird von DRIOT [3], BURY und DAVIES [7], CHASSEVENT [13] und MAEDA und YAMANE [14] bestätigt, wobei die Angaben hinsichtlich des zugehörigen Kristallwassergehaltes schwanken, im wesentlichen werden 10 bis 12 Mole Wasser auf ein Mol MgCl_2 angegeben, wenn der Oxydgehalt als MgO dargestellt wird. Die Zusammensetzung der Bodenkörper wird nach der Restmethode SCHREINEMAKERS ermittelt, ihre Strukturen werden durch Röntgendiagramme belegt.

Für die gesättigte MgCl_2 -Lösung von 25°C ist nach MAEDA und YAMANE [8] $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ neben $\text{MgCl}_2 \cdot 3 \text{MgO} \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$ stabil.

LAHRMANN [15] konnte zeigen, daß die Formel von KRAUSE [16] $\text{MgCl}_2 \cdot 10 \text{MgO} \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ auf der Analyse von mit MgO verunreinigtem Hydroxychlorid beruht, dagegen ist die Formel von ANDRÉ $\text{MgCl}_2 \cdot \text{MgO} \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$ durch Verunreinigung des Hydroxychlorids mit MgCl_2 bedingt. LAHRMANN [15] wies nach, daß auch die Darstellungsweisen der beiden Autoren unter Beseitigung der genannten Fehlerquellen $\text{MgCl}_2 \cdot 3 \text{MgO} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ ergeben.

Abgesehen von diesen älteren Arbeiten und ihrer Kritik konzentriert sich die Problematik hinsichtlich des Bodenkörpers in konzentrierten MgCl_2 -Lösungen von Zimmertemperatur auf die Frage:

Gibt es bei der Kristallisation des Hydroxychlorids ein Primärprodukt mit dem Verhältnis $\text{MgCl}_2 : \text{MgO} = 1 : 5$, das sich erst im Laufe der Zeit nach $1 : 3$ verschiebt, oder tritt das Verhältnis $1 : 3$ von vornherein auf und bleibt in Berührung mit Lösung erhalten?

WEHNER [18] konnte im Rahmen der Versuche aus neuer Zeit das Verhältnis $1 : 5$ nicht beobachten, ebensowenig KASSNER [19]. Dagegen berichten BENDER [20], DAVIS [21] und HOF [22] von der Existenz eines derartigen Hydroxychlorids, der Wassergehalt wird zwischen 13 und 17 Mole H_2O pro Mol MgCl_2 angegeben. CHASSEVENT [6] [13] betrachtet ein derartiges Hydroxychlorid entsprechend der Zeitabhängigkeit der von FOURETIER [23] ermittelten Röntgendiagramme als instabiles Zwischenprodukt. Bereits nach 24 Stunden wird das Diagramm des $\text{MgCl}_2 \cdot 3 \text{MgO} \cdot x \text{H}_2\text{O}$ erhalten. Auch LUKENS [24] findet $\text{MgCl}_2 \cdot 5 \text{MgO} \cdot aq$, sieht es aber ebenfalls als instabil an. DAWIHL [25] erhebt wegen ungenügender Indifferenz dieses Hydroxychlorids gegen Alkohol als Waschflüssigkeit gegen die stöchiometrische Formulierung Bedenken. Nach FEITKNECHT [26] scheidet sich zunächst überhaupt kein einheitliches Hydroxychlorid aus, sondern die Zusam-

mensetzung der sich im Primärstadium bildenden Produkte ist nach FEITKNECHT [10] sowie FEITKNECHT und HELD [27] von der Konzentration der Lösung, der Temperatur, wahrscheinlich auch vom Übersättigungsgrad der Lösung und der Ausscheidungsgeschwindigkeit der Bodenkörper abhängig. Die primär ausgeschiedenen Hydroxychloride sind in der Lage, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ in fester Lösung aufzunehmen, wie FEITKNECHT [26] durch DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen nachweist. Zu einer ähnlichen Aussage gelangen DEMEDIUK, COLE und HUEBER nach thermographischen Messungen [57]. Als erstes Folgeprodukt stellten FEITKNECHT und HELD [27] röntgenographisch $\text{MgCl}_2 \cdot 5 \text{MgO} \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ ($= \text{MgCl}_2 \cdot 5 \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$) fest.

Über die Bodenkörper des Systems $\text{MgCl}_2\text{—MgO—H}_2\text{O}$ bei Temperaturen bis 175° berichten WALTER-LÉVY und BIANCO [11] und BIANCO [28] [56] sowie DEMEDIUK, COLE und HUEBER [57]. In Tabelle 1 sind die Existenzbereiche für die gefundenen Bodenkörper in Abhängigkeit von Temperatur und MgCl_2 -Konzentration zusammengestellt.

Tabelle 1. Bodenkörper des Systems $\text{MgCl}_2\text{—MgO—H}_2\text{O}$ bei höheren Temperaturen

Bodenkörper	°C					
	50	75	100	125	150	175
	Konzentration der Gleichgewichtslösung in % MgCl_2					
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	0—19,4	0—27,6	0—30,9	0—19,0	0—19,0	0—29,5
$\text{MgCl}_2 \cdot 9 \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	—	—	30,9—34,3	30,7—36,2	27,6—37,1	32,8—37,1
$\text{MgCl}_2 \cdot 3 \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$	> 19,04	> 28,6	—	—	—	—
$\text{MgCl}_2 \cdot 3 \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$	—	—	—	—	—	42,9—47,6
$\text{MgCl}_2 \cdot 2 \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	—	> 36,2	> 34,3	—	—	—
$\text{MgCl}_2 \cdot 2 \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	—	—	—	38,1—42,9	38,1—42,9	—

Die Angabe von 14,01% MgCl_2 als untere Grenze des Existenzgebietes für $\text{MgCl}_2 \cdot 3 \text{MgO} \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$ für 50°C nach MAEDA und YAMANE [14] steht im Gegensatz zu 19,04% MgCl_2 , dem entsprechenden Wert von BIANCO [11]. Für 70°C liegt dieselbe nach DRIOT [3] bei 20% MgCl_2 , für 75°C nach BIANCO [11] > 28,57% MgCl_2 . Offenbar sind auch bei höheren Temperaturen die Existenzbereiche der Bodenkörper ebenso schwer festzulegen wie bei Zimmertemperatur. Bei WALTER-LÉVY und BIANCO [11] sowie BIANCO [28] [56] sind die Verhältnisse 1:9 und 1:2 für $\text{MgCl}_2 : \text{MgO}$ neu. Für ihre Befunde haben die genannten Autoren die Netzebenenabstände und die geschätzten Intensitäten angegeben. Bild 4 bringt die daraus abgeleiteten Liniendiagramme. Die Verhältnisse 1:9 und 1:2 sind von DEMEDIUK, COLE und HUEBER [57] ab 100°C bestätigt worden.

Die Verschiebung der unteren Existenzgrenze für das Verhältnis $\text{MgCl}_2 : \text{MgO} = 1 : 3$ in das Gebiet höherer MgCl_2 -Konzentrationen mit steigender Temperatur ist qualitativ bereits von FEITKNECHT [10] festgestellt worden.

$\text{MgCl}_2 \cdot 5 \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ ist nach BIANCO [28] nur zwischen 0° und 25°C stabil existent. Bei 50°C wird es nicht mehr gefunden.

Löse- und Kristallisationsvorgänge im System $\text{MgCl}_2\text{—MgO—H}_2\text{O}$

Das Studium dieser Vorgänge bietet den Schlüssel zum Verständnis der Eigentümlichkeiten dieses Systems. Indessen sind derartige Untersuchungen wegen ihrer Langwierigkeit und schlechten Reproduzierbarkeit im wesentlichen nicht über qualitative Aussagen bei Zimmertemperatur hinausgekommen.

Nach LUKENS [24], weiter nach ANDRÉ [17] und nach viskosimetrischen Untersuchungen von CHASSEVENT [23] und MAEDA [29] bilden sich beim Lösen von MgO in konzentrierten MgCl_2 -Lösungen im Primärstadium stark übersättigte Zustände, die im Laufe von mindestens einem halben Jahr auf ihren Gleichgewichtswert an MgO abklingen.

Die Übersättigung kann nach CHASSEVENT [23] bis $1000\times$ größer sein als der Gleichgewichtswert. Nach FEITKNECHT [10] und WEHNER [18] können eigentümlicherweise derartige Lösungen auch in Berührung mit Impfkristallen sehr lange stehen, ohne zu kristallisieren.

FEITKNECHT [10] zeigt an Hand von Viskositätsmessungen und Bestimmung der Volumenänderungen in Abhängigkeit von der Zeit, daß die Hydroxychloridbildung hinsichtlich der Konzentration der MgCl_2 -Lösung einen Schwellenwert besitzt, der wiederum von der Darstellungsweise des MgO abhängig ist. Außerdem geht aus diesen Messungen hervor, daß die als Folge der Hydroxychloridbildung eintretende Verdickung der Suspension von MgO in MgCl_2 -Lösung um so später eintritt, je höher die MgCl_2 -Konzentration ist. Dagegen tritt die Hydroxychloridbildung um so früher ein, je größer die zugesetzte MgO-Menge und je höher die Temperatur der Lösung ist. Die FEITKNECHTSchen Befunde werden sehr gut durch analoge viskosimetrische Messungen von MAEDA [29] bestätigt. FEITKNECHT [10] betrachtet auf Grund der Stellung des MgO im periodischen System — zwischen den stark basischen und relativ leicht löslichen Erdalkalioxyden, die keine Neigung zur Bildung von kolloiden Lösungen zeigen, und den Oxyden der dritten und vierten Hauptgruppe mit ausgesprochen kolloidem Verhalten in wäßriger Lösung befindlich — den Übersättigungsvorgang als die Bildung einer kolloiden Lösung mit lockerer Bindung zwischen MgO und MgCl_2 . Die Möglichkeit der Bildung von Hydroxychloriden ist mit der Ausbildung von Übersättigungszuständen eng verknüpft.

Wie schon erwähnt, ist nach FEITKNECHT [10] die Lösegeschwindigkeit von Mg(OH)_2 in konzentrierter MgCl_2 -Lösung äußerst klein.

CHASSEVENT [23] stellte an einem durch Wasserdampf hydratisierten MgO fest, daß die Lösegeschwindigkeit des Mg(OH)_2 kleiner ist als die von MgO. Dafür spricht auch die Feststellung GJALDBAEKS [9], daß im ersten Fall nur geringe Wärmeentwicklung eintritt, während sie beim Lösen von MgO stark ausgeprägt ist.

Die von D'ANS und KATZ [4] und D'ANS, BUSSE und FREUND [5] gefundenen Löslichkeitszahlen für die Lösung von Mg(OH)_2 in konzentrierten MgCl_2 -Lösungen könnten durch eine besonders kleine Kristallisationsgeschwindigkeit von

Hydroxychlorid in Gegenwart von Hydroxyd bedingt sein. Nach FEITKNECHT [10] kann man auch noch mit chemischen Umlagerungen in der Lösung rechnen.

Über den Bindungszustand von gelöstem Oxyd bzw. Hydroxyd sind erst in neuerer Zeit nähere, wenn auch noch relativ ungenaue Ansichten entwickelt worden.

Nach von D'ANS und KATZ [4] und von D'ANS, BUSSE und FREUND [5] ermittelten p_{H^+} -Werten (azidimetrische Titration mit potentiometrischer oder konduktometrischer Anzeige) zeichnen sich derartige Lösungen durch ein ausgesprochenes Pufferungsvermögen aus, das mit zunehmender basischer Komponente und damit mit zunehmender $MgCl_2$ -Konzentration ansteigt. Nach der WERNERSchen Koordinationslehre und den Vorstellungen der Bildung von Polybasen nach JANDER nehmen die Autoren als erste Phase die Bildung einer Hydroxybase an, die durch Wasseranlagerung in eine echte Base übergeht, d. h., daß eine saure, konzentrierte $MgCl_2$ -Lösung, die Magnesiumhydroxyd gelöst enthält, beim Verdünnen mit Wasser alkalische Reaktion annimmt. Dieses Verhalten wird von WEHNER [18] bestätigt. Er formuliert die fragliche Base als eine Hexolverbindung $Mg[(OH)_2Mg]_3(OH)_2$. Auch DEMEDIUK, COLE und HUEBER [57] sprechen von einem Magnesiumhydroxo-Komplex beim Lösen von MgO in $MgCl_2$ -Lösungen.

Allerdings findet WEHNER bei dem umgekehrten Titrationsvorgang, nämlich der potentiometrischen Titration von reinen $MgCl_2$ -Lösungen mit Lauge, keine Haltestrecke, die auf die Bildung einer komplexen Base in Lösung schließen läßt, ehe die Hydroxydfällung als erster Fällungsvorgang aus konzentrierten Magnesiumchloridlösungen einsetzt.

Neben der Bildung von Hydroxychlorid über den Lösevorgang von MgO ist eine topochemische Hydroxychlorid- bzw. Hydroxydbildung für den Fall möglich, daß eine Suspension von MgO in $MgCl_2$ -Lösung vorliegt. FEITKNECHT [10] spricht von „Sekundärteilchen“, die aus ultramikroskopischen Primärteilchen von MgO infolge gegenseitiger Adhäsion gebildet werden. Dabei ist diese durch über den Gitterverband hinauswirkende Molekularkräfte bedingt, die mit der Entfernung sehr rasch abnehmen. Im Prinzip bildet das in die Sekundärteilchen eingedrungene Magnesiumchlorid über eine erste Anlagerungsverbindung unter Quellung hydroxydische bzw. hydroxychloridische Schichten um die Primärteilchen. Diese Schichten können im Fall konzentrierter Magnesiumchloridlösungen in diese übertreten und dort Viskositätserhöhung und Volumenzunahme hervorrufen. Nach MAEDA [29] erfolgt eine kolloide Hydratation an der Oberfläche des Hydroxyds, worauf im Abschnitt „Bildung von Magnesiaement“ noch näher eingegangen wird.

Wie die kalorimetrischen Messungen von CHASSEVENT [23] unter Verwendung einer Apparatur von JOLIBOIS und CHASSEVENT [30] zeigen, hydratisiert festes MgO gleicher Herkunft in verdünnter $MgCl_2$ -Lösung schneller als in konzentrierter, wobei im Konzentrationsintervall 4 bis 30 g/Liter Lösung ein Maximum der Hydratationsgeschwindigkeit liegt. In reinem Wasser hydratisiert MgO am langsamsten. Bei $1100^\circ C$ dargestelltes MgO weist wegen seiner kleinen inneren Oberfläche nur geringe topochemische Hydratation auf. Wie erwähnt, spricht

FEITKNECHT [10] an Stelle von reiner Hydratation nach CHASSEVENT [23] von einer topochemischen Adsorptionsverbindung zwischen MgO und MgCl_2 . Bei hochgeglühtem MgO nimmt er die Menge derselben analog der Hydratation nach CHASSEVENT als sehr klein an.

Aus diesem Verhalten erklärt FEITKNECHT [10] den Befund, daß bei Verwendung von hochgebranntem MgO zur Festlegung von Löslichkeitsisothermen das metastabile Auftreten des Hydroxyds fortfällt und der Übergangspunkt schärfer erscheint. Verwendet man dagegen bei niedrigen Temperaturen gebranntes MgO , so bildet sich nach FEITKNECHT [10] die Adsorptionsverbindung in reichlichem Maße. Ihre Umwandlungsgeschwindigkeit zum Hydroxyd ist größer als zum Hydroxychlorid, so daß das Mg(OH)_2 metastabil neben Hydroxychlorid auftritt. Der Übergangspunkt ist dann schwer festzulegen. Auf das metastabile Auftreten des Hydroxyds weisen MAEDA und YAMANE [8] [14], BURY und DAVIES [7], WEHNER [18] und D'ANS, BUSSE und FREUND [5] hin.

Umgekehrt ist von MAEDA und YAMANE [8] [14] angenommen worden, daß $\text{MgCl}_2 \cdot 3 \text{MgO} \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$ bei 50°C noch metastabil bis herunter zu 12,45% MgCl_2 in der Lösung auftreten kann. Der Übergangspunkt ist dabei für 50°C zu 14,01% MgCl_2 gefunden. Nach den Untersuchungen von D'ANS, BUSSE und FREUND [5] erscheint es notwendig, auch bei höheren Temperaturen die Lage der Übergangspunkte zu prüfen.

WEHNER [18] weist übrigens für das metastabile Hydroxyd auf seine ausgesprochene Neigung zur Chlorionenadsorption hin, was an die Ansicht von KASSNER [19] erinnert, wonach dem Mg(OH)_2 Ionenaustauschvermögen zuzuschreiben ist (siehe auch SCHÄFER und NEUGEBAUER [32]).

Isobarer Abbau von Hydroxyd, Oxychlorid und Hydroxychloriden des Magnesiums

Für den isobaren Abbau sind im Hinblick auf die eingangs erwähnten technischen Prozesse der thermischen Entwässerung von Magnesiumchlorid bzw. Hydroxychlorid für die Gewinnung von MgO folgende Körper in Betracht zu ziehen:

- a) Mg(OH)_2 ,
- b) Mg(OH)Cl ,
- c) $\text{MgCl}_2 \cdot 3 \text{Mg(OH)}_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$,
- d) $\text{MgCl}_2 \cdot 5 \text{Mg(OH)}_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$.

Bekanntlich nimmt FEITKNECHT [12] *allgemein* für die in langen Nadeln kristallisierenden Magnesiumhydroxysalze eine auf den C6-Typ (Brucit) zurückführbare Bänderstruktur an, wie sie bereits von FEITKNECHT und HELD [27] vermutet und später von DE WOLFF [33] nach röntgenographischen Strukturbestimmungen bestätigt worden ist. Die Beziehung der genannten Bänderstruktur zu der des Magnesiumhydroxyds ergibt sich nach FEITKNECHT [12] in folgender Weise:

„In den Schichten des Magnesiumhydroxyds fällt jede dritte oder vierte Reihe von Metallionen aus. Die so entstehenden Bänder von zwei oder drei Oktaeder-

reihen sind etwas gegeneinander verdreht. Der Winkel der Drehung ist gerade so groß, daß sich je ein unterer und ein oberer Rand der Bänder gegenüberliegen. Die Bänder werden so zu Zickzackschichten zusammengeschlossen.“

Die Verknüpfung erfolgt durch Wasserstoffbindungen zwischen Hydroxylgruppen und Chlorionen. Bei der Darstellung dieser Körper treten häufig fehlgeordnete Formen auf.

$Mg(OH)_2$

Das Magnesiumhydroxyd besitzt die Struktur des C6-Typs, also einer hexagonalen, dichtesten Kugelpackung von Hydroxylionen, bei der in jeder übernächsten Schicht Metallionen in die Oktaederlücken eingelagert sind. Es entsteht so ein Gitter mit Schichten von Metallionen, die beiderseits von Hydroxylionen bedeckt sind (FEITKNECHT [12]).

Die unterschiedlichen Angaben, die man in der Literatur für Zersetzungstemperaturen und Zersetzungsdrücke findet, sind einerseits durch unterschiedliche, von der Darstellungsmethode abhängige Energiegehalte für $Mg(OH)_2$ bzw. MgO bedingt. Beispielsweise werden nach Berechnungen von FRICKE und LÜCKE [34] 1875 bzw. 209 mm Hg für $350^\circ C$ angegeben, je nachdem, ob der Wasserdampf im Gleichgewicht mit energiearmem bzw. energiereichem MgO ist. Auch RAZOUK und MIKHAIL [35] sehen in den Gitterstörungen von $Mg(OH)_2$ und MgO einen maßgebenden Faktor für den Verlauf der Dehydratation von $Mg(OH)_2$ bzw. der Hydratation von MgO . Die Röntgenaufnahmen dieser Autoren zeigen, daß sich bei der Zersetzung von $Mg(OH)_2$ nicht vollständig das Oxydgitter bildet, sondern einige Flächen des ursprünglichen Gitters zurückbleiben.

Andererseits ist beim isobaren Abbau der vorgegebene Druck von Einfluß auf die Zersetzungstemperatur. Bei normalem Druck nimmt RICHARDSON [36] als Zersetzungstemperatur für $Mg(OH)_2$ 400 bis $450^\circ C$ an, GILL [37] 375 bis $380^\circ C$ und WEHNER [18] $330^\circ C$. HÜTTIG und FRANKENSTEIN [38] sowie GIAUQUE und ARCHIBALD [39] sehen $330^\circ C$ als die Zersetzungstemperatur bei 10 bis 20 mm Hg an. Weitere Angaben sind im „Gmelin“ [40] zusammengefaßt.

Die letzten Reste Wasser sind aus $Mg(OH)_2$ nur schwierig zu entfernen. Nach FRICKE und LÜCKE [34] soll erst bei $1000^\circ C$ die restlose Entwässerung erreicht werden.

MERING und OBERLIN [59] weisen mit Hilfe der Elektronenmikroskopie und der Elektronenbeugung nach, daß bei der allmählichen Alterung von Magnesiumhydroxydsolen sich die Primärteilchen laufend besser gegeneinander orientieren und schließlich ein Pseudokristall gebildet wird. Die bekannten hexagonalen Platten von $Mg(OH)_2$ traten erst auf, nachdem der 31 Tage alte Niederschlag zwölf Stunden unter Rückfluß gekocht wurde.

Über elektronenmikroskopische Untersuchungen der Porenstruktur von $Mg(OH)_2$ berichten KISELEV und LYGIN [41]. Bis $1000^\circ C$ bleibt die plattenartige Form der Kristallite erhalten, ab $1400^\circ C$ tritt ein starkes „Zusammenbacken“ der Gitter auf.

**Bergakademie
- Bücherel -
Freiberg i. Sa.**

Mg(OH)Cl

(Hydroxychlorid I nach FEITKNECHT und HELD [27])

Das Mg(OH)Cl , allgemein als Magnesiumoxychlorid bezeichnet, tritt nach WEHNER [18] in Übereinstimmung mit MOLDENHAUER [43] während der isobaren Entwässerung des $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ — etwa nach dem Gleichgewicht $\text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Mg(OH)Cl} + \text{HCl}$ — im Gebiet von 285 bis 490°C (nach MOLDENHAUER etwa 350 bis 505°C) auf. Nach dem DRP 203 080 (1906) von DIEFFENBACH und MOLDENHAUER bildet sich Mg(OH)Cl beim Erhitzen von wasserhaltigem MgCl_2 mit der äquivalenten Menge MgO oder Mg(OH)_2 auf 300°C. Während nach WEHNER [18] beim isobaren Abbau des $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ zwischen 480 bis 520°C noch eine ungeklärte Stufe existiert, tritt oberhalb 520°C die Selbstzersetzung des Mg(OH)Cl zu MgO und HCl ein. Unterhalb 520°C — etwa ab 300°C — tritt nach MOLDENHAUER [43] mit überschüssigem Wasserdampf ebenfalls die Bildung von MgO und HCl aus Mg(OH)Cl ein. Nach GRUBE und BRÄUNING [44] bildet sich bei der isobaren Entwässerung von Carnallit-Dihydrat unter einem Druck von 3 mm Hg und Temperaturen um 160°C in geringem Maße Mg(OH)Cl . TITTEL [45] deutet die Analysen dieser Autoren dahingehend, daß neben Mg(OH)Cl noch MgO im Endprodukt vorhanden sein muß.

Für den Gitteraufbau des Mg(OH)Cl zeigte WEHNER [18], daß eine hexagonale Anordnung mit den Parametern $a = 3,35$ und $c = 17,0$ in guter Übereinstimmung mit FEITKNECHT und HELD [27] vorliegt. Mg(OH)Cl kristallisiert im C 19-Typ ähnlich wie das Ni(OH)Cl , die Hydroxyl- und Chlorionen sind statistisch über die Anionenplätze des Gitters verteilt. Mg(OH)Cl ist isotyp mit MgCl_2 . Instabile Kristalle mit einem Überschuß oder Unterschluß an Cl-Ionen sind unter Änderung der Gitterdimensionen möglich (FEITKNECHT [12]).

 $\text{MgCl}_2 \cdot 3 \text{Mg(OH)}_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$

(Hydroxychlorid II nach FEITKNECHT und HELD [27])

Die präparative Darstellung dieses Körpers ist in der Literatur mehrfach beschrieben worden, so z. B. von LAHRMANN [15], KALLAUNER [42], KRAUSE [16] u. a. Die beiden wesentlichen Verfahren bestehen einerseits im Auflösen von MgO in konzentrierten MgCl_2 -Lösungen (KALLAUNER, KRAUSE), andererseits im Fällen solcher Lösungen mit Alkali- oder Ammoniumhydroxyd. Im Abschnitt „Bodenkörper“ ist bereits auf die Schwierigkeit, den Kristallwassergehalt dieses Hydroxychlorids reproduzierbar zu erhalten, hingewiesen worden. Sie liegt im Mangel einer geeigneten Waschflüssigkeit begründet. Sowohl Wasser als auch Äthylalkohol wirken zersetzend auf das Hydroxychlorid ein.

Über isobare Abbauversuche von $\text{MgCl}_2 \cdot 3 \text{Mg(OH)}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ mit Hilfe einer Thermowaage berichtet WEHNER [18] folgendes:

„Bei dieser Art der Anordnung zeigte es sich, daß bei 120°C eine lebhaftere Abspaltung von H_2O begann, bei 200°C trat eine kleine Stufe ein, die einer Abgabe von 4 Molen H_2O entsprach. Eine zweite, größere Stufe trat bei 240°C ein, die bis etwa 320°C konstant blieb. Auf dieser Stufe wurden weitere 4 Mole H_2O

abgegeben, so daß hier eine Verbindung ohne Kristallwasser, $\text{MgCl}_2 \cdot 3 \text{Mg}(\text{OH})_2$, zurückblieb. Von 330°C an ging die Kurve wieder steil abwärts, bis bei 360°C auch die letzten 3 Mole Wasser verschwunden waren. Die Temperatur von 330°C , die auch gerade der Zersetzungstemperatur des $\text{Mg}(\text{OH})_2$ entspricht, weist auf eine hydroxydische Bindung der letzten 3 Mole H_2O hin.“

Bis 330°C ist nur eine geringe HCl -Abspaltung zu verzeichnen. Das Interferenzmuster bleibt bis zum Totalverlust des Kristallwassers, also bis etwa 320°C , erhalten. Die Verbindung $\text{MgCl}_2 \cdot 3 \text{Mg}(\text{OH})_2$ zeigt nach WEHNER [18] gegenüber den kristallwasserhaltigen Hydroxychloriden mit dem Verhältnis $\text{MgCl}_2 : \text{Mg}(\text{OH})_2 = 1 : 3$ neue Röntgenlinien. Bis zum Auftreten dieser Verbindung beobachtet er, daß zwei starke innere Interferenzen immer weiter zusammenrücken, bis sie schließlich beim kristallwasserfreien Präparat $\text{MgCl}_2 \cdot 3 \text{Mg}(\text{OH})_2$ in einer Linie zusammenlaufen. Die Gründe für diese Erscheinung sind noch nicht bekannt. Im Gegensatz zu WEHNER [18] beobachten COLE und DEMEDIUK [58] das Auftreten eines 5- und eines 4-Hydrats beim thermischen Abbau.

Weiter ist interessant, daß das Auftreten der Verbindung $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$ bei der Entwässerung von $\text{MgCl}_2 \cdot 3 \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ (nach WEHNER) normalerweise nicht beobachtet wird. Diese Verbindung tritt entsprechend der WEHNERschen Angabe nur dann beim Entwässern auf, wenn MgCl_2 im Überschuß über das Verhältnis $\text{MgCl}_2 : \text{MgO} = 1 : 3$ vorliegt. Zu derselben Feststellung kommen FEITKNECHT und HELD [27], jedoch zeigen diese das kritische Verhältnis als $1 : 2$ an.

FEITKNECHT und HELD [27] haben den isobaren Abbau des triklin kristallisierenden $\text{MgCl}_2 \cdot 3 \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ unter Verwendung von P_2O_5 zur Wasserdampfabsorption untersucht. Sie finden folgende Stufen:

Bei 20°C geht $\text{MgCl}_2 \cdot 3 \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ in das Pentahydrat über, das bis etwa 50°C beständig ist. Zwischen 50° und 60°C verliert $\text{MgCl}_2 \cdot 3 \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ 2 weitere Mole Wasser, das entstandene Trihydrat bleibt bis 80°C erhalten. Im Bereich von 80° bis 90°C bildet sich $\text{MgCl}_2 \cdot 3 \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$. Das letzte Mol Kristallwasser wird zwischen 90° und 180°C entfernt. Die Gleichgewichtseinstellung bei der Bildung von $\text{MgCl}_2 \cdot 3 \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{MgCl}_2 \cdot 3 \text{Mg}(\text{OH})_2$ ist gehemmt, wie sich aus Röntgendiagrammen nachweisen läßt.

Nach D'ANS, BUSSE und FREUND [5] ist früher von D'ANS in Zusammenarbeit mit BUSCH [46] in der Kaliforschungsanstalt versucht worden, die Kristallwassertension von $\text{MgCl}_2 \cdot 3 \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ ($= \text{Mg}_2(\text{OH})_3\text{Cl} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$) in Abhängigkeit von der Temperatur zu bestimmen. Diese Versuche sind mißlungen, da sich offenbar Pseudostrukturen bilden, die schon bei etwas heftigeren Erschütterungen der Apparatur in stabilere Zustände unter Erhöhung des Dampfdruckes übergehen. Die Bildung von $\text{MgCl}_2 \cdot 3 \text{Mg}(\text{OH})_2$ aus $\text{MgCl}_2 \cdot 3 \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ tritt nach D'ANS, BUSSE und FREUND [5] oberhalb 160°C ein. Mit Hilfe der Differentialthermoanalyse findet KASSNER [19] die Bildung von $\text{MgCl}_2 \cdot 3 \text{Mg}(\text{OH})_2$ bei 215°C . Es geht nach D'ANS, BUSSE und FREUND [5] oberhalb 250°C unter Abspaltung von HCl in MgO über. KASSNER findet 260°C , während WEHNER [18] 330°C als Beginn der MgO -Bildung ansieht, die bei 360°C beendet ist. Wahr-

scheinlich sind für die Entstehung dieser Diskrepanzen ähnliche Gesichtspunkte maßgebend, wie sie für die thermische Zersetzung von Mg(OH)_2 geschildert wurden.

Die von D'ANS, BUSSE und FREUND [5] gefundenen Röntgendiagramme von $\text{MgCl}_2 \cdot 3 \text{Mg(OH)}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ nach DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen zeigen mit denjenigen von CHASSEVENT Übereinstimmung, differieren jedoch gegen die Röntgendiagramme von FEITKNECHT (Bild 2, gezeichnet nach D'ANS, BUSSE und FREUND).

Nach FEITKNECHT [12] bleibt — entsprechend röntgenographischen Strukturbestimmungen von DE WOLFF — bei der Bildung von $\text{MgCl}_2 \cdot 3 \text{Mg(OH)}_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{MgCl}_2 \cdot 3 \text{Mg(OH)}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ die Faltung der Schichten der Bänder erhalten, nur der Schichtabstand wird verkleinert. Das bei der Entwässerung austretende Wasser stammt in der ersten Entwässerungsstufe zur Hälfte aus den Zwischenschichten, zur Hälfte aus freien Bandrändern; sie werden dort durch die Chlorionen der Zwischenschicht ersetzt. In der zweiten Entwässerungsstufe tritt das restliche Wasser aus der Zwischenschicht aus, und die restlichen Chlorionen ersetzen die gleiche Zahl von Wassermolekülen in den freien Bandrändern.

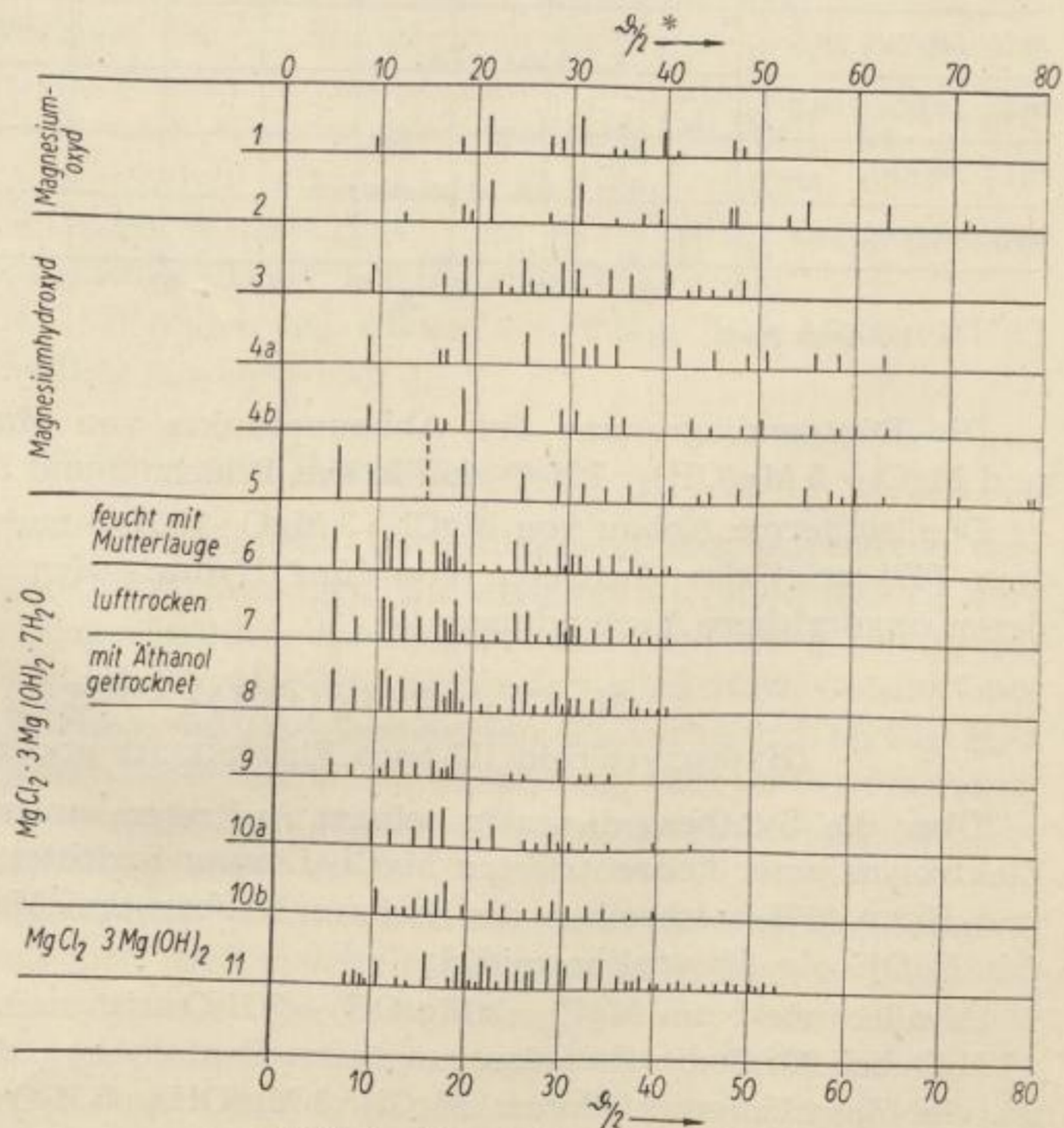


Bild 2
Röntgendiagramme von
 MgO , Mg(OH)_2 ,
 $\text{MgCl}_2 \cdot 3 \text{Mg(OH)}_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$
und $\text{MgCl}_2 \cdot 3 \text{Mg(OH)}_2$

* Unter „ $\theta/2$ “ wird der Winkel zwischen Primärstrahl und Netzebene verstanden.

Nr. 2, 5-8 und 11 nach D'Ans, Busse und Freund
Nr. 1, 3, 10a und b aus Feitknecht
Nr. 4a und b sowie 9 aus Chassevent

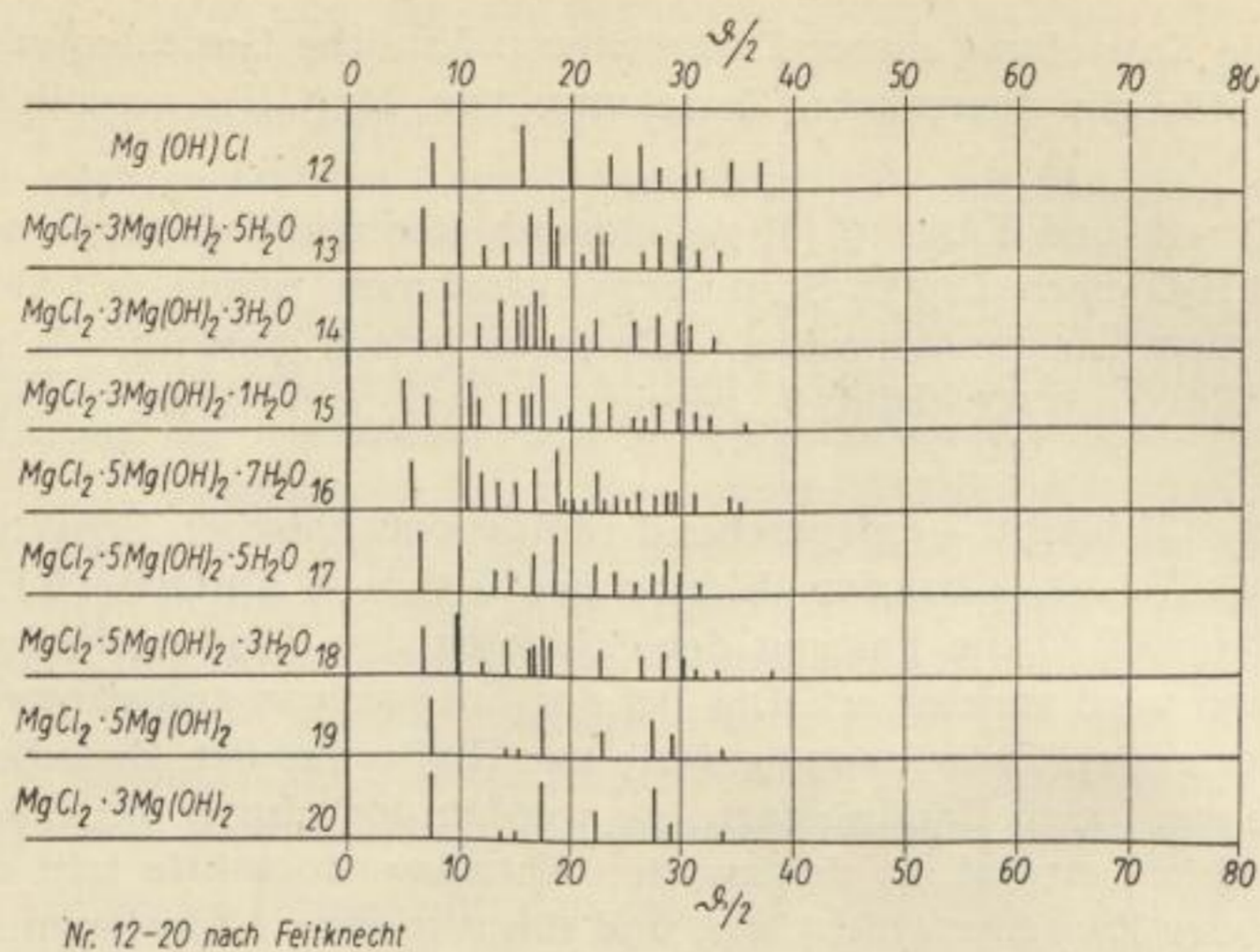


Bild 3
Röntgendiagramme
von Magnesium-
hydroxychloriden
nach
FEITKNECHT

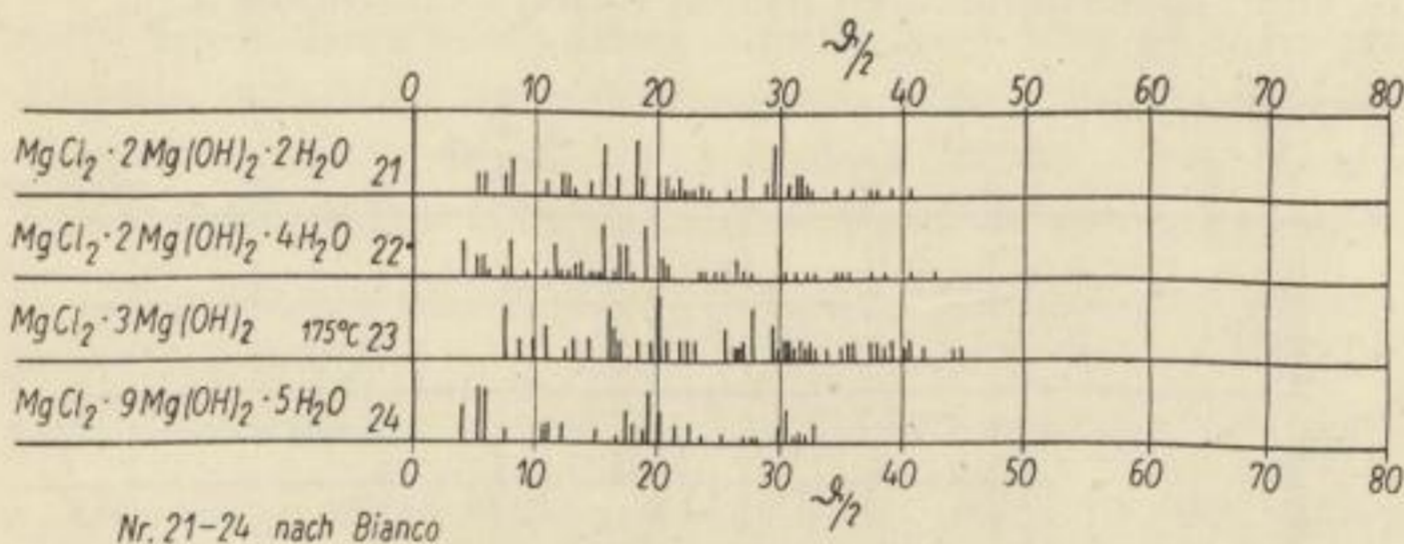
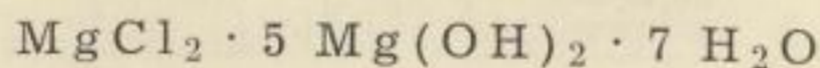


Bild 4
Röntgendiagramme
von Magnesium-
hydroxychloriden
nach BIANCO

Die Röntgendiagramme der Abbauprodukte von $\text{MgCl}_2 \cdot 3 \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{MgCl}_2 \cdot 5 \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ sind in den Bildern 2 und 3 wiedergegeben.

Der isotherme Abbau von $\text{MgCl}_2 \cdot 3 \text{MgO} \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ nach VYRODOV und BERGMAN [47] zeigt das Auftreten von fünf Hydratstufen, ebenso verhalten sich deren oxydreichere Verbindungen.



(Hydroxychlorid III nach FEITKNECHT und HELD [27])

Über die Synthese dieses in seinem Auftreten umstrittenen Körpers durch Elektrolyse einer konzentrierten MgCl_2 -Lösung berichtet HOF [22]. FEITKNECHT und HELD [27] beschreiben den isobaren Abbau von $\text{MgCl}_2 \cdot 5 \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ mit NaOH als Absorptionsmittel:

Ähnlich wie beim $\text{MgCl}_2 \cdot 3 \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ tritt auch bei $\text{MgCl}_2 \cdot 5 \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ bei 20°C die Entwässerung zum Pentahydrat, das bis 30°C beständig ist, ein. Zum Unterschied zum $\text{MgCl}_2 \cdot 3 \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ erfolgt der Abbau von $\text{MgCl}_2 \cdot 5 \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ bei wesentlich niedrigerer Temperatur, nämlich zwischen 30° bis 40°C . Das entstandene $\text{MgCl}_2 \cdot 5 \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ bleibt bis 50°C

erhalten und wird zwischen 50° und 140°C zu $\text{MgCl}_2 \cdot 5 \text{Mg(OH)}_2$ abgebaut. Die Beständigkeit des $\text{MgCl}_2 \cdot 5 \text{Mg(OH)}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ist also auch kleiner als die von $\text{MgCl}_2 \cdot 3 \text{Mg(OH)}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$. Das Auftreten eines Monohydrats konnte beim Verhältnis $\text{MgCl}_2 : \text{Mg(OH)}_2 = 1 : 5$ von FEITKNECHT und HELD nicht bemerkt werden.

Nach den zuletztgenannten Autoren besitzen $\text{MgCl}_2 \cdot 3 \text{Mg(OH)}_2$ und $\text{MgCl}_2 \cdot 5 \text{Mg(OH)}_2$ die gleiche Kristallart, aber etwas unterschiedliche Gitterdimensionen. Dieser Befund läßt sich dadurch erklären, daß in der Struktur des C 6-Typs (Brucit) ein Teil der Hydroxylionen durch Chlorionen ersetzt wird. Daraus resultiert ebenso wie bei Mg(OH)Cl eine gewisse Schwankungsbreite in der analytischen Zusammensetzung. Eine schwache, nicht indizierbare Linie deutet nach FEITKNECHT und HELD [27] auf eine geringe Überstruktur hin. COLE und DEMEDIUK [58] finden beim Abbau von $\text{MgCl}_2 \cdot 5 \text{Mg(OH)}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ die Hydratstufen 4 und 3; das Tetrahydrat wird bei FEITKNECHT und HELD [27] nicht angegeben.

Ergänzend ist zu bemerken, daß nach BIANCO [28], wie erwähnt, aus einer mit MgO übersättigten, rein wäßrigen MgCl_2 -Lösung (4,5 bis 5 m) bei 175°C ein Magnesiumhydroxychlorid der Zusammensetzung $\text{MgCl}_2 \cdot 3 \text{Mg(OH)}_2 \cdot 0\text{—}1 \text{H}_2\text{O}$ kristallisiert (β -Form nach WALTER-LÉVY und BIANCO [60]). Wegen der großen Hygroskopizität dieses Hydroxychlorids ist sein Wassergehalt auf chemischem Weg nur schwierig zu bestimmen. Nach FEITKNECHT [12] kristallisiert dieser Körper — entsprechend Untersuchungen von DE WOLFF — im Atakamityp und enthält kein Kristallwasser. Er unterscheidet sich also im Aufbau von $\text{MgCl}_2 \cdot 3 \text{Mg(OH)}_2$ (α -Form nach WALTER-LÉVY und BIANCO [60]), wie es bei der isobaren Entwässerung erhalten wird.

Beide Formen können nach WALTER-LÉVY und BIANCO [60] durch Umsatz von MgO in methylalkoholisch-wäßriger Lösung erhalten werden.

COLE und DEMEDIUK [58] finden bei Abbau von $9 \text{Mg(OH)}_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ und $2 \text{Mg(OH)}_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ein Dihydrat.

Bildung von Magnesiacement

Für die Herstellung von „Sorelzement“ wird allgemein Magnesiumoxyd verwendet, das bei einer möglichst niedrigen Glühtemperatur, etwa 600°C , hergestellt worden ist. Die Konzentration der Magnesiumchloridlösung soll so gewählt werden, daß die Bildung von Mg(OH)_2 verhindert wird. Nach CHASSEVENT [6] eignet sich für die Bildung von Sorelzement ein Molverhältnis $\text{MgCl}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 11$, entsprechend einer 32,48 %igen MgCl_2 -Lösung. Bei entsprechendem MgO-Überschuß scheidet sich $\text{MgCl}_2 \cdot 3 \text{MgO} \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$ ohne Änderung der Zusammensetzung der Mutterlauge aus.

Entsprechend den allgemeinen Auffassungen über den Zustand der Zemente sind für den Sorelzement zwei Grenzvorstellungen bekannt: Manche Forscher sehen in diesem eine amorphe, gelartige Masse ohne Kristalle, während andere gerade in der Kristallbildung das wesentliche Moment des Abbindens und Erhärtens erblicken. Zwischen beiden Ansichten sind Kombinationen zu finden.

Nach WEBER [52] bildet sich bei der Erhärtung des Zementes überhaupt kein Hydroxychlorid. Sie ist lediglich durch die Bindung des Wassers bedingt, wobei

das Magnesiumchlorid den Reaktionsablauf unterstützt. Ebenso sieht KALLAUNER [42] [54] den Magnesiacement als eine feste Lösung seiner Bestandteile an. In Dünnschliffen konnte KALLAUNER kein kristallisiertes Magnesiumhydroxychlorid feststellen, weder mit Hilfe von natürlichem noch von polarisiertem Licht. Er fand lediglich nichthydratisierte MgO-Teilchen.

Auch die Dünnschliffuntersuchungen von LAHRMANN [15] zeigten im wesentlichen eine amorphe Masse, wenn die spärlich auftretenden Magnesiumhydroxydnädelchen der Formel $\text{MgCl}_2 \cdot 3 \text{MgO} \cdot 7-7,5 \text{H}_2\text{O}$ außer Betracht bleiben. Keinesfalls sind diese nach LAHRMANN für die Festigkeit des Zements verantwortlich zu machen.

KRÜGER [53] findet ebenfalls keine Konstitution des Magnesiacements.

FEITKNECHT [48] vertritt zunächst desgleichen die Auffassung, daß entsprechend seinen mikroskopischen Untersuchungen beim normalen Abbinden des Sorelzementes kein kristallisiertes Hydroxychlorid entsteht, sondern daß das Abbinden kolloider und topochemischer Natur ist. Nach seinen bereits früher erwähnten Vorstellungen findet im Inneren der MgO-Körner mit eingedrungener MgCl_2 -Lösung eine chemische Reaktion statt. Die Körner quellen auf, bis sie durch Adhäsionskräfte verkitten.

Die folgenden röntgenographischen Untersuchungen von FEITKNECHT [26] und FEITKNECHT und HELD [27] zeigen aber, daß die extrem nadlige, also kristalline Ausbildungsform der Magnesiumhydroxychloride für einen einwandfreien Magnesiacement maßgebend ist.

Auch MAEDA [29] [31] [49] nimmt die Bildung von kristallisiertem Hydroxychlorid im Zement an, wobei zunächst ein Teil desselben instabil als übersättigte Lösung und als instabile feste Phase vorliegt. Erst im Laufe der Zeit bildet sich die stabile feste Phase aus. Ihr Wachstum wird jedoch durch einen adsorbierten Wasser-Film (oder Wasser-Ionen-Film) um jedes feste Teilchen beim Erreichen kolloider Größenordnungen unterbrochen. Für den Magnesiacement stellt MAEDA [31] ultramikroskopisch Teilchen von kolloidaler Breite und mikroskopischer Länge fest.

In Analogie zu MAEDA vertritt FEITKNECHT die Ansicht, daß das Mischungsverhältnis zwischen Oxyd und Chlorid so zu wählen ist, „daß sich die instabile Verbindung $\text{MgCl}_2 \cdot 5 \text{Mg(OH)}_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ bilden kann und nicht das stabile $\text{MgCl}_2 \cdot 3 \text{Mg(OH)}_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ “. Das günstigste Mischungsverhältnis ist dementsprechend $\text{MgO} : \text{MgCl}_2 = 5 : 1$. Ist dieses Verhältnis größer, so bleibt $\text{MgCl}_2 \cdot 5 \text{Mg(OH)}_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ auch in Abhängigkeit von der Zeit erhalten. Allerdings schließt das Hydroxychlorid MgO ein, das im Laufe von etwa 20 Tagen zu Mg(OH)_2 hydratisiert. In diesem Vorgang sieht FEITKNECHT [48] die Ursache für das gefürchtete Treiben des Sorelzementes. Beim Molverhältnis $\text{MgO} : \text{MgCl}_2 = 3 : 1$ geht $\text{MgCl}_2 \cdot 5 \text{Mg(OH)}_2$ mit der Zeit in die stabile Form $\text{MgCl}_2 \cdot 3 \text{Mg(OH)}_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ über.

Nach FEITKNECHT [48] ist auch bei der Bildung gröber kristallisierter Produkte eine Verfestigung des Zements möglich, wenn die Kriställchen eine große Oberfläche besitzen und eine enge Aneinanderlagerung und das Wirksamwerden von Adhäsionskräften gegeben ist.

Neben dem Verhältnis $\text{MgCl}_2:\text{MgO}$ spielt nach FEITKNECHT und HELD [27] der Wassergehalt des Zementes eine gewisse Rolle. MAEDA [50] [51] weist darauf hin, daß die Vermehrung der Kristalle im Zusammenhang mit der Zement-erhärtung steht; zu viele Kristalle bedingen den Bruch des Zementes. Während das Kristallwasser für die Bindung innerhalb des Zementes wesentlich ist, kann durch einen geeigneten adsorbierten Wasseranteil der Bruch vermieden werden [51].

CHASSEVENT [6] nimmt für die Bildung des Sorelzementes entsprechend den früher erwähnten kalorimetrischen Untersuchungen als Primärvorgang die Hydratisierung von MgO zu Mg(OH)_2 an, was an die Vorstellung WEBERS erinnert. Im Falle des bei 600 bis 700°C gebrannten MgO geht das Hydroxyd sehr bald in Hydroxychlorid über, bei über 1000°C gebranntem MgO bleibt das Hydroxyd längere Zeit erhalten, so daß die Verfestigung des Zementes erst später eintritt.

Eine ähnliche Auffassung hinsichtlich des Abbindens und Erhärtens von Sorelzement vertreten BURY und DAVIES [7]. Sie finden im erhärteten Sorelzement röntgenographisch Hydroxyd und Hydroxychlorid nebeneinander, jedoch kein MgO . Auf Grund der Beobachtung, daß beim Erhärten des Sorelzementes die Hydroxydlinien immer stärker auftreten, nehmen diese Autoren an, daß entweder das Hydroxychlorid kolloidal vorliegt und später auskristallisiert oder sich überhaupt erst im Laufe der Zeit bildet.

MAEDA und YAMANE [8] nehmen auf Grund von Stoffbilanzen an, daß bei Verwendung von Lösungen mit einer MgCl_2 -Konzentration $> 14,01\%$ im gebildeten Zement lediglich die Verbindung $\text{MgCl}_2 \cdot 3 \text{MgO} \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ auftritt, bei niedrigeren MgCl_2 -Konzentrationen kann auch Mg(OH)_2 vorhanden sein. Allerdings ist dieser Befund nach MAEDA [49] nicht ganz gesichert.

BERGMAN und VYRODOV [55] weisen nach, daß das Härten der Magnesiumchloridzemente nicht auf der Hydratation des MgO zu Mg(OH)_2 , sondern auf der Bildung von Hydroxychloriden beruht.

Das Einsetzen des Abbindens ist von der MgCl_2 -Konzentration der Lösung abhängig. CHASSEVENT [23] zeigt am Beispiel eines bei etwa 700°C gebrannten Oxyds, daß das Abbinden unter Verwendung einer Lösung mit 31,7% MgCl_2 nach 58 Minuten beginnt. Mit abnehmender MgCl_2 -Konzentration bis etwa 5% MgCl_2 ist das Abbinden früher festzustellen. Wenn man reines Wasser mit MgO_{700° verrührt, bindet dagegen die Mischung erst nach 140 Minuten ab.

Was die Druckfestigkeit des Sorelzementes anbetrifft, so bleibt sie nach CHASSEVENT auch auf die Dauer klein, wenn Mg(OH)_2 als Bodenkörper auftritt, also wenn der MgCl_2 -Gehalt der Lösung unter 10% liegt. Liegt derselbe oberhalb 20%, so nimmt die Druckfestigkeit mit steigender MgCl_2 -Konzentration und damit mit steigender MgO -Übersättigung zu. MgO_{700° bringt auf die Dauer größere Druckfestigkeiten als MgO_{1000° .

Herrn Prof. Dr. SEROWY bin ich für das lebhafte Interesse, das er für diese Arbeit zeigte, sowie für viele Hinweise zu Dank verpflichtet.

Literatur

- [1] SOREL: Compt. rend. 65 (1867) 102.
- [2] ROBINSON, W. O., und WAGGAMAN, W. H.: J. phys Chem. (Ithaca) 13 (1909) 673—678.
- [3] DRIOT, A.: These Paris (1911) 40—58.
- [4] D'ANS, J., und KATZ, W.: Kali. verw. Salze und Erdöl 35 (1941) 37—41.
- [5] D'ANS, J., BUSSE, W., und FREUND, H.: Kali und Steinsalz 1 (1955) Nr. 8, 3—7.
- [6] CHASSEVENT, L.: Verr. et Silic. ind. 6 (1935) 258—260, 279.
- [7] BURY, C. R., und DAVIES, R. H.: J. chem. Soc. (1932) 2008—2015.
- [8] MAEDA, T., und YAMANE, S.: Bull. Inst. phys. chem. Res. 7 (1928) 339—356.
- [9] GJALDBAEK, J. K.: Z. anorg. allg. Chem. 144 (1925) 145—168, 269—288.
- [10] FEITKNECHT, W.: Helv. chim. acta 9 (1926) 1018—1049.
- [11] WALTER-LEVY, L., und BIANCO, Y.: Compt. rend. 232 (1951) 730—732.
- [12] FEITKNECHT, W.: Die festen Hydroxysalze zweiwertiger Metalle (1953).
- [13] CHASSEVENT, L.: 14e Congr. Chim. ind. (1934).
- [14] MAEDA, T., und YAMANE, S.: Sci. Pap. Inst. Tokyo 4 (1925) 85—101.
- [15] LAHRMANN, O.: Diss. München TH (1910).
- [16] KRAUSE, O.: Liebigs Ann. 165 (1873) 41.
- [17] ANDRÉ, M. G.: Compt. rend. 94 (1882) 444.
- [18] WEHNER, G.: Z. anorg. allg. Chem. 272 (1953) 201—210.
- [19] KASSNER, B.: Tonindustrie 82 (1958) 290—291.
- [20] BENDER: Jahresber. Chem. (1871) 283.
- [21] DAVIS, W. C.: Chem. News, 25 (1872) 258.
- [22] HOF, H.: Chem. Ztg. 33 (1909) 693.
- [23] CHASSEVENT, L.: Chim. et Ind. 30 (1923) 1020—1026.
- [24] LUKENS, H. S.: J. Am. Soc. 54 (1932) 2374—2375.
- [25] DAWIHL, W.: Tonindustrie Ztg. 56 (1932) 781.
- [26] FEITKNECHT, W.: Helv. chim. acta 13 (1930) 1380; siehe auch ASPELUND, H.: Acta Acad. Aboensis math. phys. 7, Nr. 6 (1933) 20.
- [27] FEITKNECHT, W., und HELD, F.: Helv. chim. acta (1944) 1480.
- [28] BIANCO, Y.: Compt. rend. 232 (1951) 1108.
- [29] MAEDA, T.: Sci. Pap. Inst. Tokyo 4 (1925) 102—128.
- [30] JOLIBOIS und CHASSEVENT, L.: Compt. rend. 184 (1927) 202.
- [31] MAEDA, T.: Sci. Pap. Inst. phys. rech. Res. 8 Suppl. (1928) 2—3, 5—7.
- [32] SCHÄFER, H., und NEUGEBAUER, W.: Z. anorg. allg. Chem. 274 (1953) 113.
- [33] DE WOLFF, P. M., und WALTER-LEVY, L.: Acta cristallogr. (London) 6 (1953) S. 40.
- [34] FRICKE, R., und LÜCKE, J.: Z. Elektrochem. 41 (1935) 181.
- [35] RAZOUK, R. I., und MIKHAIL, R. SH.: J. phys. Chem. 62 (1958) 920—925.
- [36] RICHARDSON, D. F.: Ind. Engng. Chem. 19 (1927) 626.
- [37] GILL, A. F.: Canad. J. Res. 10 (1934) 709.
- [38] HÜTTIG, G. F., und FRANKENSTEIN, W.: Z. anorg. allg. Chem. 185 (1930) 403.
- [39] GIAUQUE, W. F., und ARCHIBALD, R. C.: J. Am. chem. Soc. 59 (1937) 568.
- [40] GMELIN: Handbuch der anorg. Chem., Bd. 27, Teil B, 63.
- [41] KISELEV, A. V., und LYGIN, V. I.: Isvestia akademii Nauk SSSR (1959) Nr. 3, 412—416.
- [42] KALLAUNER, O.: Chem. Ztg. 37 (1913) 1045.
- [43] MOLDENHAUER, W.: Z. anorg. allg. Chem. 51 (1906) 381.
- [44] GRUBE, G., und BRÄUNING, W.: Z. Elektrochem. 44 (1938) 134.
- [45] SEROWY, F., und TITTEL, M.: Freib. Forsch.-H. A 128 (1959).
- [46] BUSCH, F.: Interner Bericht der Kaliforschungsanstalt.
- [47] VYRODOV, I. P., und BERGMAN, A. G.: Žurnal prikladnoj Chimii, 32, Nr. 4 (1959) 716—723.
- [48] FEITKNECHT, W.: Helv. chim. acta (1927) 10, 140—167.
- [49] MAEDA, T.: Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. 5 (1926) 95—102.
- [50] MAEDA, T.: Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. 5 (1926) 133—140.
- [51] MAEDA, T.: Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. 5 (1926) 141—154.
- [52] WEBER: Journ. Soc. Chem. Ind. (1891) 111.
- [53] KRÜGER: Chem. Ztg. (1910) 34, 246.
- [54] KALLAUNER, O.: Chem. Ztg. (1909) 33, 98.
- [55] BERGMAN, A. G., und VYRODOV, I. P.: Žurnal prikladnoj Chimii 32, Nr. 3 (1959) 504—509.
- [56] BIANCO, Y.: Ann. de Chimie 13 (1958) S. 370—404.
- [57] DEMEDIUK, T., COLE, W. F., und HUEBER, H. V.: Austr. J. Chem. 8 (1955) S. 215—233.
- [58] COLE, W. F., und DEMEDIUK, T.: Austr. J. Chem. 8 (1955) S. 215—233.
- [59] MERING, J., und OBERLIN, A.: Bull. soc. franc. Minéralog. Cristallogr., 80 (1957) 158—165.
- [60] WALTER-LEVY, L., und BIANCO, Y.: Compt. rend. 248 (1959) 976—978.

Die dynamischen Viskositäten im System $\text{MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$
zwischen 20° und 140°C

Von
HEINZ DIETZEL

(Unter Benutzung der Dissertation „Physikalisch-chemische Studien an
Magnesiumchloridlösungen zwischen 20° und 200°C “ von H. DIETZEL,
Freiberg 1957)

Ökonomische Zusammenhänge im System der
Produktion und des

Handelsverkehrs in der
Welt

In Fortsetzung der Arbeiten über die Ermittlung von physikalisch-chemischen Kenngrößen des Systems $\text{MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ für technologische Berechnungen der Kaliindustrie wird in der vorliegenden Veröffentlichung über dynamische Viskositäten gesättigter und ungesättigter Lösungen zwischen 20° und 140°C berichtet. Die Messungen sind mit Hilfe von Kapillarviskosimetern nach UBBELOHDE, über 80°C mit dem Kugelfallviskosimeter nach HÖPPLER durchgeführt worden. Die Unsicherheit der Ergebnisse wird auf $\pm 0,5\%$ geschätzt. Aus den Messungen werden Diagramme der Viskositätspolythermen und -isothermen abgeleitet.

Einführung

Im Freiburger Forschungsheft A 132 wurde über Bestimmungen der Lösungsgleichgewichte und Dichten des Systems $\text{MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ zwischen 20° und 200°C bzw. 20° und 160°C berichtet. Diese Arbeiten lieferten Grundlagen für Berechnungen, wie sie z. B. bei der Projektierung und Überwachung technischer Prozesse der Kaliindustrie notwendig werden. In der vorliegenden Abhandlung soll im Rahmen der Ermittlung physikalisch-chemischer Kenngrößen des genannten Systems über seine Viskositäten gesättigter und ungesättigter Lösungen im Bereich von 20° bis 140°C berichtet werden.

Literaturhinweise

Im Vergleich zu den Löslichkeits- und Dichtewerten sind nur wenig Viskositätsangaben für das System $\text{MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ bekannt. Von neueren Ergebnissen sind zwischen 20° und 25°C die Untersuchungen von HERZ und SCHELIGA [1] und HERZ und HIEBENTHAL [2] zu nennen. Messungen bis 80°C von TOLLERT und D'ANS [3] ergaben zuverlässige Viskositätswerte von Lösungen, die die Komponenten des von VAN'THOFF und Nachfolgern (siehe z. B. D'ANS [4]) bearbeiteten quinären Systems ozeanischer Salzablagerungen enthielten. Jedoch beschränken sich alle Autoren auf ungesättigte Lösungen, die höchsten gemessenen Konzentrationen liegen bei etwa 30 Gew.-% MgCl_2 . Viskositätswerte gesättigter Lösungen sind im System $\text{MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ nach eigener Kenntnis überhaupt nicht gemessen worden, wie im allgemeinen gesättigte Lösungen im Hinblick auf physikalisch-chemische Kennzahlen nur wenig bearbeitet zu sein scheinen. Es bleibt noch zu ergänzen, daß für Temperaturen zwischen -10° bis $+20^\circ\text{C}$ von PLANK und STACKELBECK [5] einige Viskositätsisothermen auf Grund von Messungen nach der Fallmethode von LAWACZEK [6] aufgestellt worden sind.

Experimentelles

Die Hauptschwierigkeit bei der Bestimmung der Viskositäten von wäßrigen Elektrolytlösungen im Gebiet höherer Temperaturen ist durch den Verdampf

des Lösungsmittels gegeben. Es ist daher notwendig, ihn nach Möglichkeit auszuschließen oder mindestens so weit einzuschränken, daß er sich nicht störend bemerkbar macht. Die letzte Bedingung kann dann als erfüllt angesehen werden, wenn innerhalb der geforderten Fehlergrenzen kein Gang in den Ausflußzeiten bei Kapillarviskosimetern bzw. in den Kugelfallzeiten entsprechender Instrumente auftritt. Für die zweischenkligen Kapillarviskosimeter nach W. OSTWALD [7] ist eine Reihe von Anordnungen zum Einschränken des Verdampfens von Lösungsmitteln bekannt geworden, so z. B. von MCINTOSH, STEELE und ARCHIBALD [8], FRIEDLÄNDER [9], TOLLERT und D'ANS [3] u. a. Die im Temperaturbereich von 20° bis 80° C eingesetzten Kapillarviskosimeter nach UBBELOHDE [10] mußten aus dem erwähnten Grund ebenfalls mit einem nachstehend beschriebenen System von Kapillarrohren und Hähnen versehen werden. Oberhalb 80° C waren nur mit Hilfe des Kugelfallviskosimeters nach HÖPPLER [11] brauchbare Ergebnisse zu erzielen.

Meßvorgang unter Verwendung des Ubbelohde-Viskosimeters

Das Kapillarrohrsystem für das UBBELOHDE-Viskosimeter mit hängendem Niveau ist in Bild 1 dargestellt. Ähnliche Anordnungen findet man bei EDELMANN [12] und STUART [13].

Das eigene System funktionierte folgendermaßen:

Während die Hähne 1, 2 und 4 bei geschlossenem Hahn 3 geöffnet sind, wird die Lösung mittels Druckluft (Gebläseball) aus Rohr 1 in die Meßstrecke mit Kapillare und Meßkugel (Rohr 2) und gleichzeitig in das erste Drittel des Rohres 3 gedrückt. Nach Schließen des Hahns 4 ist ein weiteres Steigen der Flüssigkeit in Rohr 3 nicht möglich. Hingegen gelangt sie über die obere Eichmarke der zur Volumenbestimmung dienenden Kugel. Danach schließt man die Hähne 1 und 2 und öffnet die Hähne 3 und 4, wodurch einmal der Druckausgleich über alle Teile des nunmehr vollständig geschlossenen Systems erreicht wird, zum anderen der Effekt des „hängenden Niveaus“ eintritt. Für jede Temperatur wurde die Ausflußzeit etwa neunmal bestimmt und das arithmetische Mittel aus diesen Messungen gebildet.

Man füllte grundsätzlich das Viskosimeter bei einer Temperatur, die etwa in der Hälfte der zu erwartenden Polytherme lag. Danach wurden zunächst die Viskositätswerte nach höheren Temperaturen hin bestimmt und erst dann die Messungen im niedrigeren Temperaturbereich der betreffenden Polytherme bis zur Sättigungstemperatur angeschlossen. Auf diese Weise konnte vermieden werden, daß eine Meßserie durch eine unerwünschte Kristallisation in der Kapillare in unmittelbarer Nähe der Sättigungstemperatur abgebrochen werden mußte; derartige Kristallabscheidungen erwiesen sich als nur schwer entfernbar.

Wegen der schätzungsweise relativ hohen Oberflächenspannung konzentrierter Magnesiumchloridlösungen mußte auf Fettfreiheit des Viskosimeters größter Wert gelegt werden, anderenfalls war kein einwandfreies Benetzen der Glaswände gegeben. Von den ausprobierten Reinigungsmitteln bzw. Lösungsmitteln,

Chromschwefelsäure, Benzol, Äthylalkohol, Azeton und Tetrachlorkohlenstoff, hat sich für die Schlußreinigung ausschließlich Spülen mit frisch destilliertem Tetrachlorkohlenstoff und anschließendem Trocknen bei 50°C bewährt.

Änderungen am Höppler-Viskosimeter

Für Messungen zwischen 80° und 140°C wurde das Präzisionsmodell des HÖPPLER-Viskosimeters verwendet. Vorversuche zeigten, daß unterhalb des oberen, mit einer Kapillare versehenen Verschlußstopfens bei der Untersuchung der hochkonzentrierten Magnesiumchloridlösungen manchmal Kristallisation einsetzte. Wahrscheinlich ist die Temperaturverteilung des das Fallrohr umgebenden Flüssigkeitsmantels aus noch nicht restlos geklärten Gründen am oberen Ende des Viskosimeters etwas inhomogen.

Für die eigenen Versuche konnte die Schwierigkeit durch Verlängern des Fallrohrs auf beiden Seiten umgangen werden. Nach Füllung desselben mit der zu messenden Lösung wurde der kapillare Verschlußstopfen so weit in das Fallrohr und damit in die Lösung gedrückt, daß er etwa die ursprüngliche Länge des Fallrohrs nach oben abgrenzte. Nach unten wurde diese durch einen in das *verlängerte* Fallrohr eingeschmolzenen Glasboden festgelegt. Die Meßstrecke zur Bestimmung der Kugelfallzeit war damit weiter in das Innere eines homogenen Temperaturfeldes gerückt. Außerdem wurde das Viskosimeter mit einer 1,5 cm starken Asbesthülle vollständig umkleidet, die nur schmale, gegenüberliegende Sehschlitze zur Beobachtung des Kugelfalls enthielt. Aus Korrosionsgründen bestanden die Fallkugeln aus Glas.

Temperierung der Viskosimeter

Zur Temperierung der Viskosimeter nach UBBELOHDE dienten die gleichen Doppelwandgefäße, wie sie für Löslichkeitsuntersuchungen und Dichtebestimmungen [14] eingesetzt waren. Im vorliegenden Fall bestand die Füllung im inneren Raum aus Wasser, dessen Temperaturkonstanz bei Zimmertemperatur auf $\pm 0,03^\circ\text{C}$ bestimmt werden konnte.

Für die Temperierung des HÖPPLER-Viskosimeters wurde ebenfalls das Kaskadenprinzip angewendet. Wie Bild 2 zeigt, wurde das im Universalthermostat nach WOBSEER als Badflüssigkeit befindliche Silikonöl ebenfalls durch den äußeren Mantel eines doppelwandigen Glasgefäßes geschickt. Im Vergleich zu den erwähnten Temperiergefäßen war letzteres wesentlich größer, sein Innenraum umfaßte etwa 10 Liter. Die in ihm befindliche zweite Silikonölfüllung wurde durch

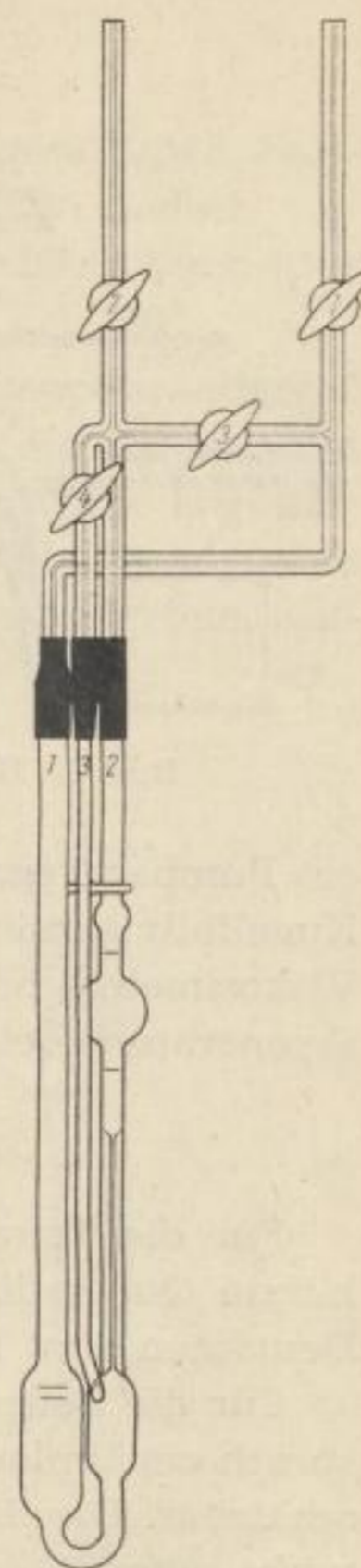


Bild 1
UBBELOHDE-
Viskosimeter
mit Hahnsystem

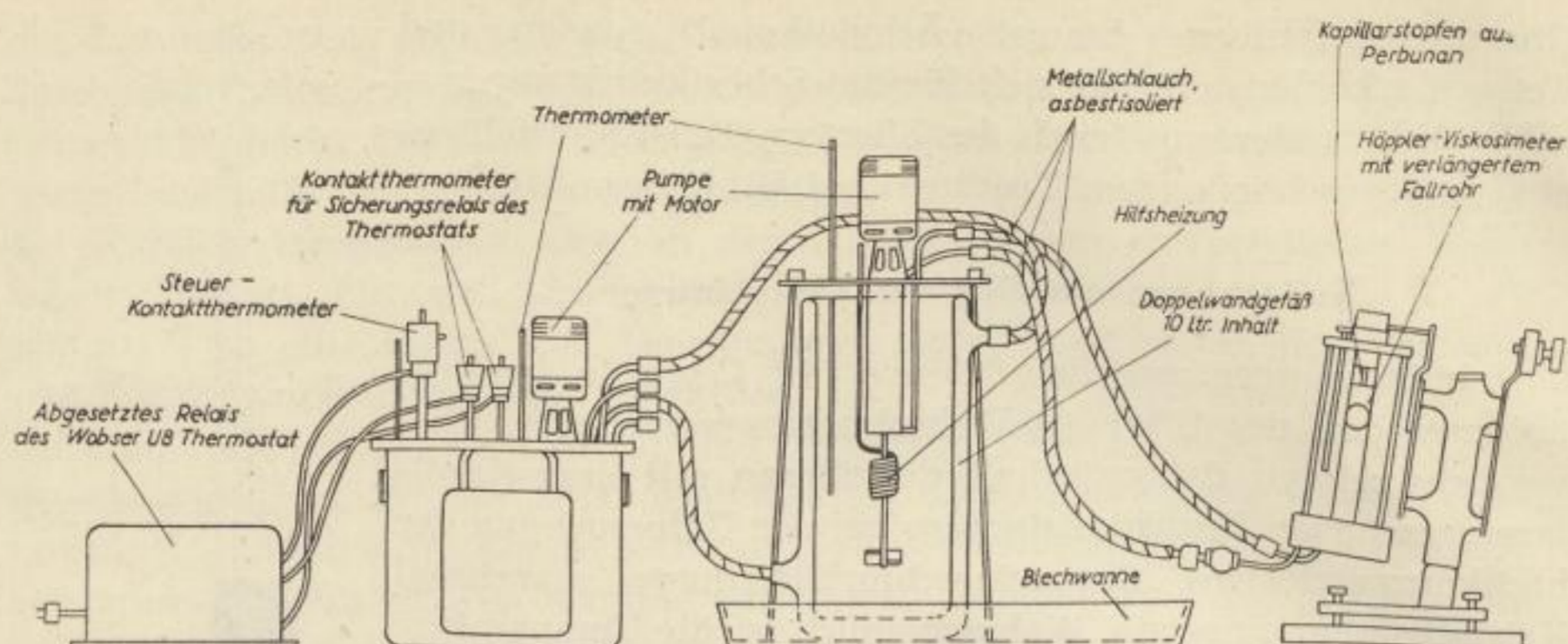


Bild 2. HÖPPLER-Viskosimeter mit Temperiereinrichtung (schematisch)

ein Pumpaggregat, wie es im genannten Thermostat verwendet wird, durch das Kugelfallviskosimeter geschickt. Die Temperaturschwankungen im Mantel des Viskosimeters betragen max. $\pm 0,1^\circ\text{C}$ bei 130 bis 140°C , so daß eine für diesen Temperaturbereich noch ausreichende Temperaturkonstanz gewährleistet war.

Temperatur- und Zeitmessung

Für die Temperaturmessung wurden wie bei den früheren Arbeiten abgekürzte Quecksilber-Einschlußthermometer verwendet, deren Korrekturen vom Deutschen Amt für Maß und Gewicht ermittelt worden waren.

Für die Zeitmessung wurde eine Spezialstoppuhr verwendet. Bei dieser entsprach ein Umlauf des Sekundenzeigers 10 Sekunden. 0,02 Sekunden waren noch schätzbar. Die Stoppuhr wurde ebenfalls vom Deutschen Amt für Maß und Gewicht geprüft.

Darstellung der Meßlösungen

In das Viskosimeter nach UBBELOHDE wurden für die Aufnahme der Viskositätspolythermen in jedem Fall gesättigte Lösungen eingeführt, da sie natürlich für die betreffende Polytherme den niedrigsten Dampfdruck besaßen. Sie wurden in der früher geschilderten Weise [14] im kleinen Doppelwandgefäß dargestellt. Nach Gleichgewichtseinstellung wurde eine Probe mit der Vakuummantelpipette unter gleichzeitiger Filtration entnommen und diese rasch in das Viskosimeter umgegossen. Nach Aufsetzen des beschriebenen Hahnsystems mittels kurzen Stücken von Gummischlauch und halbstündigem Temperieren des Viskosimeters konnten die Ausflußzeiten ermittelt werden.

Für die Füllung des Viskosimeters nach HÖPPLER wurde im Prinzip ähnlich vorgegangen. Im Rahmen der Dichtemessungen am System $\text{MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ mit maximaler Temperatur von 160°C wurde eine Apparatur angegeben [14], die die Darstellung und isotherme Filtration gesättigter Salzlösungen bei höheren Temperaturen gestattet (siehe Bild 3).

Für die Dichtemessungen war es dabei möglich, alle Operationen unter Paraffinölabschluß der Lösungen durchzuführen.

Dieselbe Apparatur konnte auch für die Herstellung von gesättigten Salzlösungen für viskosimetrische Untersuchungen eingesetzt werden, jedoch war die Anordnung so zu variieren, daß man auf Einsatz von Paraffinöl verzichten konnte. Die Änderungen waren folgende:

Während der Gleichgewichtseinstellung wurde das untere Doppelwandgefäß durch einen Gummistopfen verschlossen, durch dessen Mitte die Achse eines Rührers ging; er wurde von einem Elektromotor mit biegsamer Welle angetrieben. Nach Gleichgewichtseinstellung entfernte man den Verschuß und setzte den während der Gleichgewichtseinstellung ebenfalls von temperiertem Sili-

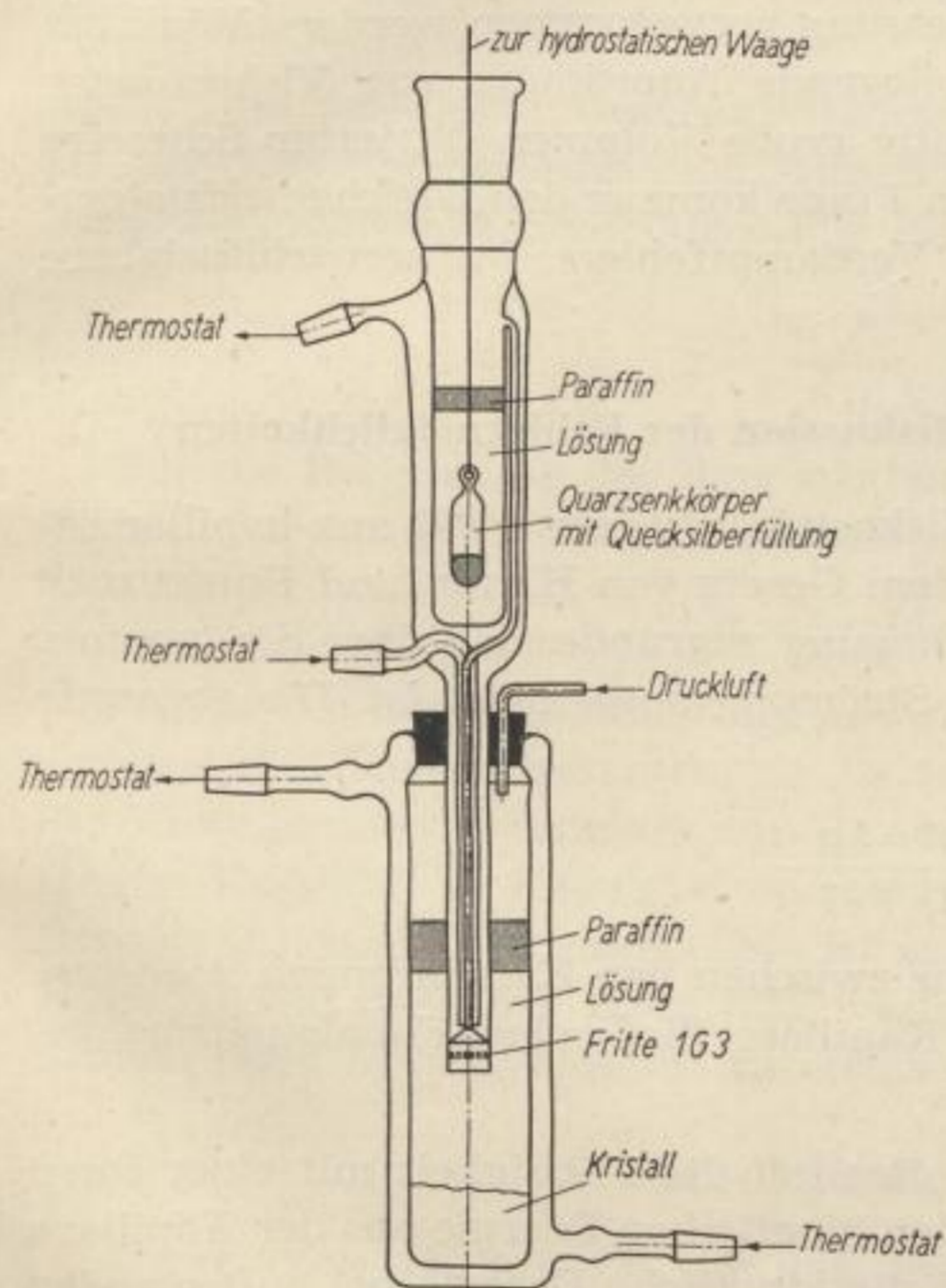


Bild 3. Apparatur zur Dichtemessung von gesättigten Lösungen



Bild 4. Einsatzgefäß zur Apparatur für Dichtemessung

konöl durchflossenen Oberteil mittels Gummistopfen auf das untere Doppelwandgefäß. Der Frittenkopf mußte in diesem Fall vorher durch eine kleine, auf Asbest gewickelte Heizspirale temperiert werden; unmittelbar vor dem Aufsetzen wurde sie entfernt. Während der Gleichgewichtseinstellung war der Auffangraum für die Schmelze im Oberteil der Apparatur mit einem Gummistopfen verschlossen, in dem eine Kapillare mit Kapillarhahn zur kurzfristigen Verbindung mit der äußeren Atmosphäre eingesetzt war (Bild 4). Im Auffangraum befand sich eine kleine Menge an geschmolzenem Substanzgemisch, so daß im unteren und oberen

Teil der Apparatur der gleiche Wasserdampfdruck herrschte. Durch diese Maßnahmen war eine Trennung von Bodenkörper und Lösung möglich, ohne daß im Steigrohr Kristallabscheidung einsetzte. Vielmehr lief die filtrierte Lösung völlig klar in das Auffanggefäß, in dem sich außer der Substanzprobe noch ein Gefäß entsprechender Größe von zylindrischer Form befand, in das das Filtrat bei der Druckfiltration floß (Bild 4). Dieser Einsatz konnte mit geeigneten Drahthaken nach Entfernen des Gummistopfens schnell aus der Filtrationsapparatur entnommen und sein Inhalt in das bereits temperierte HÖPPLER-Viskosimeter umgegossen werden. Die Temperatur im Viskosimeter wurde dabei um 3 bis 4°C höher eingestellt als die Gleichgewichtstemperatur der Lösung. Nach Einbringen der im Trockenschrank temperierten Fallkugeln und dem ebenso behandelten mit Kapillarbohrung und Hohlraum versehenen Verschlußstopfen aus Perbunan versah man das Fallrohr mit Perbunandichtung und Metallkappe. Nach einer halben Stunde konnte die erste Messung vorgenommen werden. Möglichst rasches Arbeiten, räumlich beieinanderliegende Anordnung von Viskosimeter und Filtrationsapparatur sowie das relativ große Volumen filtrierter Schmelze gewährleisteten auch bei den höchsten in Frage kommenden Gleichgewichtstemperaturen eine Zurückdrängung des Verdampffehlers in vernachlässigbare Grenzen.

Auswertung der Messungen und Diskussion der Fehlermöglichkeiten

Die Berechnung der dynamischen Viskosität η [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$] aus kapillarviskosimetrischen Messungen basiert auf dem Gesetz von HAGEN und POISEUILLE [15] [16]. Dieser Beziehung liegt die Bedingung zugrunde, daß über die gesamte Kapillarlänge eine stationäre, laminare Strömung ausgebildet ist. Die genannte Gleichung lautet:

$$\eta = \frac{\pi \cdot a^4 \cdot \Delta p \cdot t}{8 \cdot V \cdot l} \quad (1)$$

(a = Kapillarradius, Δp = Druckdifferenz zwischen den Kapillarenden, t = Ausflußzeit, V = Volumen der durch die Kapillare fließenden Flüssigkeitsmenge, l = Kapillarlänge).

HAGENBACH [17] wies nach, daß im Realfall die Flüssigkeit mit einer ihrer Strömungsgeschwindigkeit entsprechenden kinetischen Energie aus der Kapillare austritt. Nach Verlassen derselben wird die kinetische Energie bei auftretender Turbulenz in Wärme umgesetzt. Die Beziehung (1) wird durch eine Korrekturgröße erweitert:

$$\eta = \frac{\pi \cdot a^4 \cdot \Delta p \cdot t}{8 \cdot V \cdot l} - \frac{\Lambda \cdot d \cdot V}{8 \pi \cdot l \cdot t} \quad (2)$$

d = Dichte der zu messenden Flüssigkeit,

$\Lambda = 1,012$ nach ERCK [18].

Für Präzisionsmessungen ist nach COUETTE [19] l durch den Ausdruck $l + n \cdot a$ zu ersetzen, der der Erscheinung Rechnung trägt, daß in der Anlauf-

strecke der Kapillare das parabolische Geschwindigkeitsprofil der Flüssigkeit gestört ist, d. h., die im Inneren der Flüssigkeit auftretende Reibungsarbeit ist in diesem Kapillarenabschnitt größer als ihr Minimum.

PETER und WAGNER [20] weisen darauf hin, daß dabei nach DORSEY [21] n etwa die Größe 1 besitzt.

Für Kapillarviskosimeter, bei denen die Flüssigkeit unter dem Einfluß des eigenen Gewichts strömt, ergibt sich bei Einführung der kinematischen Viskosität $\nu = \eta/d$ [$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$] der erste Summand der Gleichung (2) zu

$$\frac{\pi a^4 \cdot \Delta h_m \cdot g_0 \cdot t}{8 V (l + n \cdot a)}, \quad (3)$$

denn $p = g_0 \cdot d \cdot \Delta h_m$ mit g_0 als Fallbeschleunigung und Δh_m als mittlerer Niveaudifferenz.

Für die praktische Messung werden die konstanten Größen der Beziehung (3) zur Viskosimeterkonstanten zusammengefaßt und wegen der Angabe des Viskositätswertes in Centistokes mit 100 multipliziert:

$$k = \frac{g_0 \cdot \pi \cdot a^4 \cdot \Delta h_m \cdot 100}{8 V (l + n \cdot a)}. \quad (4)$$

Für die Berechnung der dynamischen Viskosität aus den Kugelfallzeiten im Viskosimeter nach HÖPPLER dient die empirische Beziehung

$$\eta = k' \cdot (d_k - d_{Fl}) \cdot F_x \quad (5)$$

mit k' als der durch Eichmessung mit einer Flüssigkeit bekannter Viskosität zu ermittelnden Kugelkonstanten, d_k als der Dichte der Kugel, d_{Fl} als der Dichte der zu messenden Flüssigkeit und F_x als der Kugelfallzeit [22]. Obwohl der zentrische Kugelfall in Flüssigkeiten mehrfach behandelt worden ist, so z. B. von STOKES [23] und LADENBURG [24], ist es noch nicht gelungen, den exzentrischen Kugelfall auf geneigter Bahn [22], wie er dem Viskosimeter nach HÖPPLER zugrunde liegt, hydrodynamisch zu erfassen.

Neigungsfehler

UMSTÄTTER [25] schreibt vor, daß der tg des Neigungswinkels gegen die Vertikale 0,2% nicht überschreiten darf, wenn der Fehler von $\pm 0,2\%$ nicht überschritten werden soll. Um diese Forderung zu erfüllen, wurde das Kapillarviskosimeter mit Hilfe eines Kathetometers in die Vertikale gebracht.

Wandfehler

Diese entstehen dadurch, daß Grenzphasen, z. B. Flüssigkeitsschichten, an Kapillarwänden infolge einer höheren Ordnung der Flüssigkeit in diesen Bereichen zäher sind. Die Dicke dieser Schichten ist abhängig vom Molekulargewicht der Flüssigkeit und beträgt bei der Größenordnung von 300 bis 600 etwa 10^{-4} cm,

wie UMSTÄTTER [25] berichtet. Durch Wahl der Kapillarweite $2a > 1/500$ mm konnte dieser Einfluß vernachlässigt werden, zumal das mittlere Molekulargewicht der untersuchten Lösungen in der Größenordnung von 20 liegt.

Temperaturfehler

Setzt man die Änderung der dynamischen Viskosität der Magnesiumchloridlösungen mit ungefähr 2,4% pro °C an, so ist die erreichte Temperaturkonstanz von $\pm 0,03^\circ\text{C}$ mehr als ausreichend. Die im Bereich über 100°C bei Messungen mit dem Viskosimeter nach HÖPPLER veranschlagte Konstanz von $\pm 0,1^\circ\text{C}$ im Temperiermantel läßt bei etwa gleichem Temperaturkoeffizienten der Viskosität eine Genauigkeit von etwa $\pm 0,2\%$ der Viskositätswerte zu.

Thermische Kalibrierfehler

Da sich die eigenen Messungen mit Kapillarviskosimetern über einen Temperaturbereich von 20 bis 70°C erstrecken, ist die Frage in Betracht zu ziehen, ob die gemessenen Viskositätswerte von der thermischen Änderung der Volumina von Kapillare und Meßkugel beeinflußt werden. Sowohl LORENZ und KALMUS [26], die Viskositätsmessungen an Salzschnmelzen durchführten, als auch KREMANN [27] geben an, daß die Ausdehnung der Viskosimeter ohne Einfluß auf die Werte von η ist, da der Ausdruck $a^4/l \cdot V$ von (1) temperaturunabhängig ist. Auch PETER und WAGNER [20] vertreten im Gegensatz zu UMSTÄTTER [25] die gleiche Auffassung unter der Voraussetzung, daß Kapillare und Meßgefäß aus gleichem Material gefertigt sind.

Die Beziehung (5) für das Viskosimeter nach HÖPPLER gilt für 20°C . Für Messungen bei beliebigen Temperaturen nimmt sie nach HÖPPLER [22] folgende Form an:

$$\eta = F_x \cdot \left(\frac{6G}{(D + D \cdot \alpha \cdot t)^3 \cdot \pi} - d_{Fl} \right) \cdot \frac{\eta_E}{F_E \left(\frac{6G}{(D + D \cdot \alpha \cdot t)^3 \cdot \pi} - d_E \right)} \quad (6)$$

- η = dynamische Viskosität der zu messenden Flüssigkeit,
- G = Gewicht der Fallkugel,
- D = Kugeldurchmesser,
- α = linearer Ausdehnungskoeffizient des Kugelmaterials,
- d_{Fl} = Dichte der zu messenden Flüssigkeit,
- η_E = dynamische Viskosität der Eichflüssigkeit,
- F_E = Fallzeit bei der Eichmessung,
- F_x = Fallzeit für die zu messende Flüssigkeit,
- d_E = Dichte der Eichflüssigkeit,
- t = Temperatur in $^\circ\text{C} - 20$.

Bei geeignet gewähltem Ausdehnungskoeffizienten der Fallkugeln sind die bei Zimmertemperatur ermittelten Eichkonstanten für das Gebiet von -35° bis $+150^\circ\text{C}$ ohne Temperaturkorrekturen gültig (siehe Beschreibung und Gebrauchsanleitung zum HÖPPLER-Viskosimeter [1936]). Bei Nichtberücksichtigung

der Veränderung der Fallkugeldichte entsteht bei 150°C ein maximaler Fehler von $0,06\%$, wie vom VEB Prüfgeräte-Werk Medingen angegeben wurde.

Hagenbach-Korrekturen

Diese sind nach der vom Herstellerwerk der Viskosimeter (VEB Schott u. Gen., Jena) gelieferten Tabelle berücksichtigt worden. Es muß aber einschränkend darauf hingewiesen werden, daß diese nach den neuesten Ergebnissen von PETER und WAGNER [20] mit einer gewissen Unsicherheit behaftet sind, da die HAGENBACH-Gleichung bei Kapillaren mit kontinuierlichem Übergang erst für REYNOLDSSche Zahlen größer als 110 gültig ist, während bei Kapillaren mit scharfen Kanten die genannte Beziehung ab $Re = 60$ gültig ist.

Für eine Überschlagsrechnung sei das Durchflußvolumen mit 6 ml und die Fließzeit zu 272,2 s, die ermittelte kinematische Viskosität ν zu 0,0272 st bei einem Kapillarradius von 0,03 cm angenommen. Re errechnet sich entsprechend der Beziehung

$$Re = \frac{\bar{v} \cdot 2a}{\nu} \quad (7)$$

mit

$$\bar{v} = \frac{V}{t \cdot \pi \cdot a^2} \quad (8)$$

zu 17,2. (\bar{v} = mittlere Strömungsgeschwindigkeit, V/t = Durchflußvolumen pro Zeiteinheit, a = Kapillarradius.) Das bedeutet, daß einerseits laminare stationäre Strömung vorhanden ist, da nach UMSTÄTTER [25] die kritische REYNOLDSsche Zahl, bei der Turbulenz eintritt, 1160 beträgt. Andererseits weist die berechnete Größe darauf hin, daß die HAGENBACH-Gleichung nicht erfüllt sein dürfte. Die Ergebnisse von PETER und WAGNER [20] waren bei Durchführung der eigenen Messungen noch nicht veröffentlicht, so daß die Aufstellung einer Eichkurve mit Hilfe einer NEWTONSchen Flüssigkeit zur Berücksichtigung der skizzierten Verhältnisse unterblieb. Aus diesem Grund kann natürlich auch nichts darüber ausgesagt werden, inwieweit sich die diesbezüglichen Fehler bei der Eichung des Viskosimeters und bei der Messung an der zu prüfenden Substanz kompensieren.

Einfluß der Oberflächenspannung und des hydrostatischen Drucks

Im HAGEN—POISEUILLESchen Gesetz wird Δp als eine konstante Größe während des gesamten Ausflußvorganges angenommen. In Wirklichkeit verändert sich diese Größe laufend sowohl bei Messungen mit dem OSTWALD-Viskosimeter als auch bei solchen mit dem UBBELOHDE-Viskosimeter. Diesen Einfluß kann man nach PETER und WAGNER [28] als eine Korrektur der hydrostatischen Druckhöhe berücksichtigen, wobei die Kenntnis der Form der Flüssigkeitsoberfläche als Funktion der Oberflächenspannung Bedingung ist. Außerdem ist nach LAPLACE

die kapillare Steighöhe h_σ von der Oberflächenspannung abhängig:

$$h_\sigma = \frac{2\sigma}{d \cdot g \cdot b} \quad (9)$$

(σ = Oberflächenspannung, d = Dichte der Flüssigkeit, g = Fallbeschleunigung, b = Krümmungsradius der Flüssigkeitsoberfläche am Scheitelpunkt). Der Krümmungsradius ist in Kapillaren etwa gleich dem Kapillarradius.

PETER und WAGNER [28] definieren aus (9) den „Kapillarzyg“:

$$p_0 = d \cdot g \cdot h_\sigma \quad (10)$$

Er ist eine Funktion des aus der Meßkugel ausgeflossenen Volumens. Die genannten Verfasser weisen nach, daß die dem UBBELOHDE-Viskosimeter mit hängendem Niveau zugrunde liegende Idee, den Kapillarzyg durch einen gleichgroßen auf der Ausflußseite der Kapillare in entgegengesetzter Richtung wirkenden Kapillarzyg zu kompensieren, jeweils nur für einen einzigen Wert der Oberflächenspannung richtig ist. Für alle anderen Werte derselben tritt die apparative Kompensation nicht ein. Letztere kann nur durch eine rechnerische Korrektur der hydrostatischen Druckhöhe berücksichtigt werden, wozu ebenfalls die Kenntnis der Oberflächenspannung notwendig ist. Wie PETER und WAGNER [28] zeigen, sind die genannten Korrekturen auch bei Relativmessungen nicht vernachlässigbar.

Im eigenen Fall können die Korrekturgrößen für die hydrostatische Druckänderung und für den Einfluß der Oberflächenspannung erst nach Kenntnis der letzteren für den bearbeiteten Konzentrations- und Temperaturbereich berücksichtigt werden. Zur Zeit sind aus der Literatur Oberflächenspannungswerte im gewünschten Umfang nicht bekannt.

Einfluß der Fallbeschleunigung

Für die kapillarviskosimetrischen Messungen wurden die vom Deutschen Amt für Maß und Gewicht ermittelten Eichkonstanten verwendet, ohne daß die geographische Änderung der Fallbeschleunigung in Rechnung gesetzt wurde. Nach UMSTÄTTER [25] ergibt sich auf Grund dieses Vorgehens eine Mindestunsicherheit von $\pm 0,2\%$ des Viskositätswertes.

Wegen der genannten Unsicherheiten in der Korrektur nach HAGENBACH, des Oberflächenspannungseinflusses und der hydrostatischen Druckänderung wird die Fehlergrenze der eigenen Messungen auf ungefähr $\pm 0,5\%$ geschätzt. Nach TOLLERT und D'ANS [3] ist für technische Belange eine Genauigkeit von einigen Prozenten vollkommen ausreichend.

Meßergebnisse und Diskussion der daraus abgeleiteten Kurven

Für die Umrechnung der nach kapillarviskosimetrischen Messungen erhaltenen Werte der kinematischen Viskosität in solche der dynamischen Viskosität und für die Auswertung der mit dem Kugelfallviskosimeter erhaltenen Fallzeiten wurden die Dichten von verdünnten, konzentrierten und gesättigten

Der Verlauf der Viskositätskurven *ungesättigter* MgCl_2 -Lösungen entspricht dem jeweiligen Charakter von Viskositätspolythermen und -isothermen. Viskositätspolythermen von Salzlösungen stellen etwa mit steigender Temperatur fallende Hyperbeläste dar, während entsprechende Isothermen bei steigender Konzentration etwa hyperbelartig ansteigen, wie aus der Arbeit von TOLLERT und D'ANS [3] hervorgeht.

Entsprechend der Bedingung, nach der Kurven konzentrationsabhängiger, physikalischer Eigenschaften gesättigter Lösungen in Abhängigkeit von der Temperatur an nonvarianten Punkten einen Knick aufweisen, mußte für die Viskositätspolytherme gesättigter MgCl_2 -Lösungen ein solcher für $117,2^\circ\text{C}$ erwartet werden. Wie Anlage 1 zeigt, tritt dieser sehr stark hervor. Die dynamische Viskosität im Übergangspunkt $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MgCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ beträgt nach den eigenen Messungen $15,68 \text{ cP}$ bei einer Konzentration von $164,9 \text{ Mole MgCl}_2$ auf $1000 \text{ Mole H}_2\text{O}$.

Dagegen muß auf die zunächst unerwartete, eigentümliche Kurvenform der genannten Polytherme im Gebiet von 20 bis $117,2^\circ\text{C}$ hingewiesen werden. Während sowohl die Kurve der Lösungsgleichgewichte als auch die entsprechende Dichtepolytherme in diesem Temperaturbereich zunächst allmähliches, unterhalb der Übergangstemperatur sehr starkes Ansteigen zeigen, verläuft die Viskositätspolytherme gesättigter MgCl_2 -Lösungen durch ein ausgeprägtes Minimum im Temperaturbereich von 80 bis 90°C .

Die Vermutung ist naheliegend, daß dieses Minimum die Folge zweier konkurrierender Einflüsse darstellt. Offenbar ist im Temperaturbereich von etwa 90 bis $117,2^\circ\text{C}$ die starke Zunahme der MgCl_2 -Konzentration der beherrschende Faktor, was auch der Grund für das erwähnte Ansteigen der entsprechenden Dichtepolytherme im gleichen Temperaturbereich sein mag. Dagegen dürfte im Bereich 20 bis 80°C die Temperaturerhöhung den Einfluß der Konzentrationszunahme übertreffen, so daß sich hier der allgemeine Charakter des Fallens von Viskositätspolythermen von Flüssigkeiten mit steigender Temperatur ausprägt. Vielleicht wiederholen sich diese Verhältnisse im Temperaturbereich $117,2$ bis 181°C , dem Existenzgebiet von $\text{MgCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ als Bodenkörper entsprechender Gleichgewichtslösungen; jedenfalls scheint das in diesem Bereich gemessene Stück der Sättigungspolytherme der Viskosität darauf hinzudeuten. Mit der skizzierten Apparatur konnte keine höhere Temperatur im Viskosimeter als 140°C erreicht werden, so daß die Messungen bei der genannten Grenze abgebrochen werden mußten.

Der Verfasser ist Herrn Prof. Dr. F. SEROWY sowohl für das Thema als auch für die Förderung, die er dieser Arbeit angedeihen ließ, ebenso für die bei der Diskussion der Ergebnisse geleistete Unterstützung zu Dank verpflichtet. Besonderen Dank schuldet der Verfasser Herrn Prof. Dr.-Ing. W. MANNCHEN, dessen Rat ihm stets als eine wertvolle Hilfe zur Verfügung stand.

**Bergakademie
- Bücherei -
Freiberg i. Sa.**

Literatur

- [1] HERZ, W., und SCHELIGA, G.: Z. anorg. allg. Chem. 169 (1928) 170.
- [2] HERZ, W., und HIEBENTHAL, F.: Z. anorg. allg. Chem. 184 (1929) 412.
- [3] TOLLERT, H., und D'ANS, J.: Angew. Chem. 52 (1939) 472—476.
- [4] D'ANS, J.: Die Lösungsgleichgewichte der Systeme ozeanischer Salzablagerungen, Berlin (1933).
- [5] PLANK, R., und STACKELBECK, H.: Z. ges. Kälte-Ind. 36 (1929) 111.
- [6] LAWACZEK, F.: Z. VDI 63 (1919) 677; Dtsch. Öl und Fett 42 (1922) 217.
- [7] OSTWALD, WI: Lehrbuch der allg. Chemie (1891) 550.
- [8] McINTOSH, STEELE und ARCHIBALD: Z. phys. Chem. 55 (1907) 129.
- [9] FRIEDLÄNDER, J.: Z. phys. Chem. 38 (1901) 399.
- [10] UBBELOHDE, L.: Öl und Kohle 12 (1936) 949.
- [11] Gebrauchsanweisung z. HÖPPLER-Viskosimeter, VEB Prüfgeräte-Werk Medingen.
- [12] EDELMANN: Faserf. und Textiltechn. 2 (1951) 215.
- [13] STUART, H. A.: Makromolekulare Chemie 19 (1956) 333.
- [14] DIETZEL, H.: Freib. Forsch.-H. A 132 (1959).
- [15] HAGEN: Ann. Phys. 16 (1839) 4, 23; 7 (1843) 50.
- [16] POISEUILLE: Ann. Chim. Phys. 21 (1847) 76.
- [17] HAGENBACH, E.: Ann. Phys. 109 (1860) 385.
- [18] ERCK, S.: Handb. d. Experimentalphysik, Bd. IV, 4, 467 Leipzig (1932).
- [19] COUETTE, M.: Ann. phys. Chim. (6) 21 (1890) 433.
- [20] PETER, S., und WAGNER, E.: Z. phys. Chem. (Frankf. Ausg.) (N. F.) 17 (1958) 184—198.
- [21] DORSEY, N. E.: Phys. Rev. 28 (1926) 833.
- [22] HÖPPLER, F.: Z. techn. Physik 14 (1933) 165.
- [23] STOKES, G. G.: Math. Phys. Pap., Bd. I, 10; Bd. II, 56, Cambridge (1880).
- [24] LADENBURG, R.: Ann. Phys. 23 (1907) 447.
- [25] UMSTÄTTER, H.: Einführung in die Viskosimetrie und Rheometrie, Berlin/Göttingen/Heidelberg (1952).
- [26] LORENZ, R., und KALMUS, H. T.: Z. phys. Chem. 59 (1907) 245.
- [27] KREMANN, R.: Mechanische Eigenschaften flüssiger Stoffe, 210. Leipzig (1928).
- [28] PETER, S., und WAGNER, E.: Z. phys. Chem. (Frankfurter Ausg.) (N. F.) 17 (1958) 199—219.

FREIBERGER FORSCHUNGSHEFTE

Schriftenreihe für alle Gebiete der Montanwissenschaften

Reihe A

Bergbau, Aufbereitung und Verwertung bergbaulicher Rohstoffe

A 123

DEUTSCHE AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN ZU BERLIN

Symposium Mineralogie, Geologie, Chemie und Technologie der Mineralsalze ozeanischen Ursprungs

16. bis 22. Juni 1958 in Berlin

Format 17×24 cm — 488 Seiten — 266 Bilder — 69 Tabellen
Ganzleinen DM 24,— / Erschienen Mai 1959

BORCHERT: Grundzüge der Entstehung und Metamorphose ozeaner Salzlagerstätten — HOPPE: Die Bedeutung der geologischen Vorgänge bei der Metamorphose der Werra-Kalisalzlagerstätte — LUKJANOWA/LUSHNAJA: Über die Prozesse der Metamorphisation natürlicher Salzlösungen vom Meerwassertyp — MARR: Die Bildung des Staßfurt-Flözes unter Berücksichtigung geochemischer Untersuchungen (II) — HERRMANN: Die Bedeutung der Spurenelementanalyse für salzlagerkundliche Untersuchungen — JUNG: Frühdiagenetisch-konkretionäre Umwandlungen in den Anhydriten des Zechsteins 1 im südöstlichen Harzvorland — LEPESCHKOW: Untersuchungen der Schule N. S. Kurnakows zur physikalischen Chemie der natürlichen Salze und Salzsysteme — JANATJEWA/ORLOWA: Über die Gleichgewichte im Meerwasser-System K, Na, Mg/Cl, SO₄-H₂O bei 55°C — RASSONSKAJA: Differentialthermoanalyse für Salze und Salzgemische — BAAR: Über gleichartige Gebirgsverformungen durch bergmännischen Abbau von Kaliflözen bzw. durch chemische Umbildung von Kaliflözen in geologischer Vergangenheit — BRAITSCH: Über den Mineralbestand der wasserunlöslichen Rückstände von Salzen der Staßfurtserie im südlichen Leinetal — SEDELINIKOW: Über die hydrochemischen Verhältnisse bei der Salzbildung in der Karabugas-Bucht — SCHULZE: Beitrag zur Stratigraphie und Genese der Steinsalzserien I bis IV des mitteldeutschen Zechsteins unter besonderer Berücksichtigung der Bromverteilung — WALJASCHKO: Die wichtigsten geochemischen Parameter für die Bildung der Kalisalzlagerstätten — SPIRO: Über die Wege zur Erforschung der Evolution der Weltozeanzusammensetzung — ACHUMOW/SPIRO: Anwendung des Löslichkeitslogarithmus auf Zwei- und Mehrkomponentensysteme in Wasser — ACHUMOW/PYLKOWA: Unterkühlung und Übersättigung in den Zweikomponenten-Lösungen NaCl-H₂O, KCl-H₂O, Na₂SO₄-H₂O, H₂SO₄-H₂O — SDANOWSKI: Gesetzmäßigkeiten in der Kinetik der Salzauflösung — RAWITSCH: Die heterogenen Gleichgewichte in Wasser-Salz-Systemen bei hohen Temperaturen — SEROWY: Spezielle Probleme der Mineralsalzforschung und -auswertung — SCHMIDT: Ionenaustauschereffekte in konzentrierten Mineralsalzlösungen — DIETZEL: Strukturprobleme im System MgCl₂-H₂O — BALAREW: Über die Verunreinigung der Salzkristallsysteme — TODES: Die Kinetik der Salzkristallisation — DEDEKIND: Das Schlammproblem der Südharz-Kaliwerke — WJASOWOW: Die Arbeiten des Allunions-Forschungsinstituts für Halurgie auf dem Gebiet der Verarbeitung von Kalisalzen — BISCHOFF/WOLF: Über nichtwäßrige Flotation und trockene Trennung von Salzen — NEELS: Kristallisationsvorgänge in wäßrigen Salzlösungen — REUTHER: Vakuumdrehfilter in der Kaliindustrie — BUSCH: Über die Magnesiumchloridspaltung — TITTEL: Thermodynamische Berechnungen zu Untersuchungen über eine einstufige Carnallitentwässerung — SCHUBERT: Verdüsung von Magnesiumchlorid-Dihydrat — GRIMME: Verwendung von Magnesiumsulfat-Abbrand als Baustoff — HEINZ: Umsetzung von Magnesiumchlorid-Hydraten mit Kalziumphosphaten.

A K A D E M I E - V E R L A G · B E R L I N

2

Bücherei
• Bergakademie •
Freiberg i. Sa.

Bücherei
• Bergakademie •
Freiberg i. Sa.

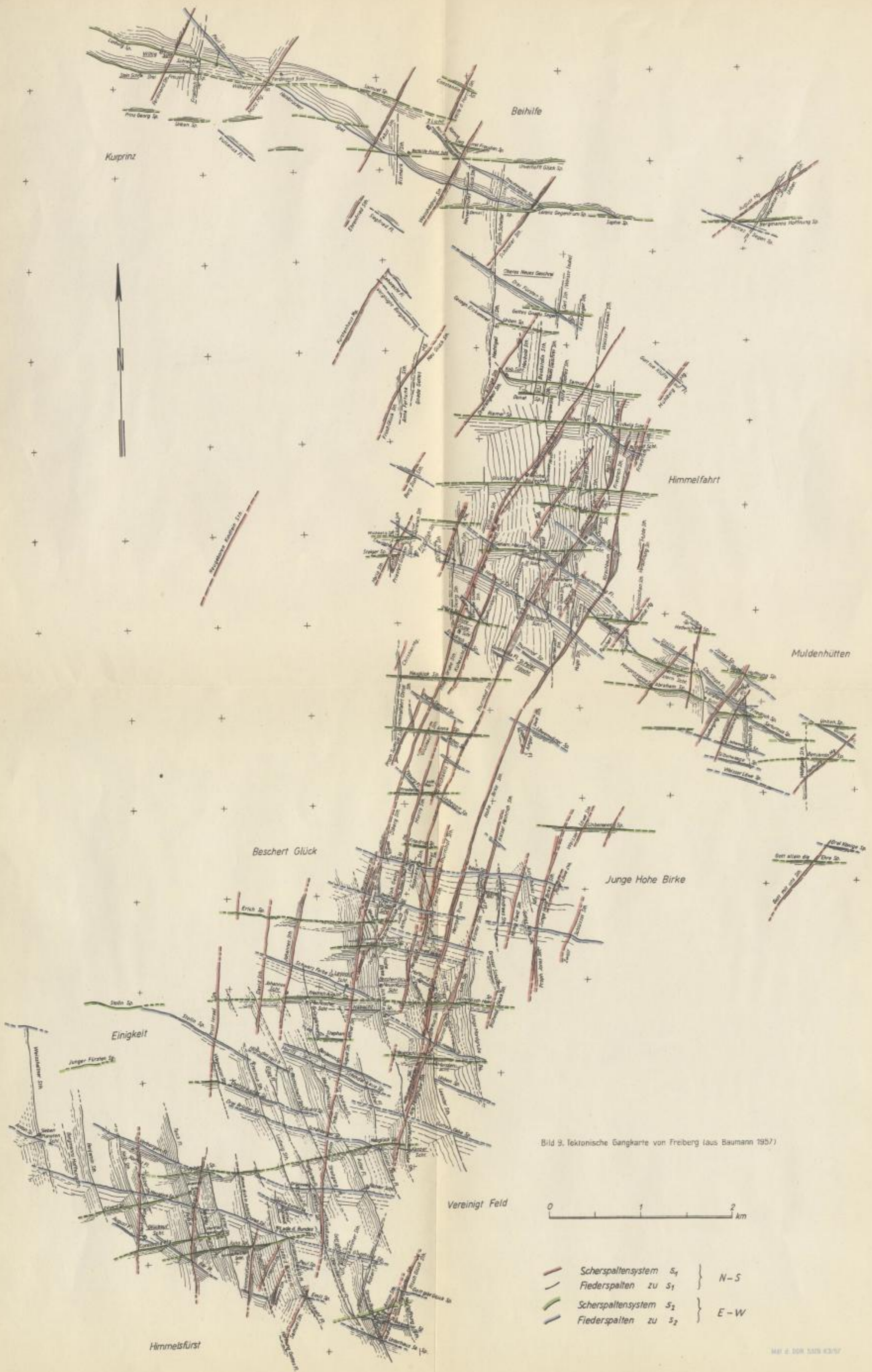


Bild 9. Tektonische Gangkarte von Freiberg (aus Baumann 1957)



- Scherspaltensystem S_1 } N-S
- Fiederspaltensysteme zu S_1 }
- Scherspaltensystem S_2 } E-W
- Fiederspaltensysteme zu S_2 }

Bergakademie
Freiberg i. Sa.

Bergakademie
Freiberg i. Sa.

Bergakademie
Freiberg i. Sa.

Bergakademie
Freiberg i. Sa.



