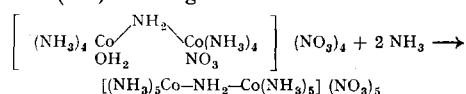


sein dürfte. Bei der Reaktion kann auch ein Imido-amido-salz resultieren von der Formel $\text{HNCr}(\text{NH}_3)_2\text{K}$, das durch NH_3 -Abspaltung aus dem Amidosalz hervorgehen dürfte. In anderen Fällen geht die bei Raumtemperatur verlaufende NH_3 -Abspaltung noch weiter. So führt die Einwirkung von KNH_2 auf das ebenfalls hochaggregierte Titan(III)-amid zu einem unlöslichen Imidosalz $\text{Ti}(\text{NH})_2\text{K}^{32)}$, ebenso wie die Reaktion mit dem nicht rein isolierbaren und nur als Zwischenprodukt anzunehmenden Vanadin(III)-amid: $\text{V}(\text{NH})_2\text{K}^{33)}$. Kobalt(III)-amid reagiert mit KNH_2 sogar zu einem Nitridosalz $\text{Co}_2\text{N}_3\text{K}_3^{34)}$, d. h. es findet nach der primären Bildung eines Amidosalzes die maximal mögliche NH_3 -Abspaltung statt.

Austausch von Aquomolekeln gegen Ammoniak

Wir sahen, daß in flüssigem Ammoniak die Bildung von kationischen Amminkomplexen durch Austausch von Acido-Resten gegen eine entspr. Anzahl von NH_3 -Molekeln erfolgen kann, eine komplexchemische Reaktion, die wir als Ammonisierung bezeichnen. Amminkomplexe können sich aber auch durch Austausch von elektroneutralen Liganden wie H_2O gegen NH_3 bilden. Die analoge Reaktion im Aquosystem wäre der Ersatz von komplex gebundenen NH_3 -Molekeln durch H_2O . Löst man z. B. $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ in Wasser auf, so vollzieht sich eine spontane Austauschreaktion, die aber nicht auf der Stufe des Aquopentammin-Ions $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_5\text{OH}_2]^{2+}$ stehen bleibt³⁵⁾. Vielmehr bilden sich sämtliche Zwischenstufen bis zum Hexaquo-Ion $[\text{Cd}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$, die miteinander im Gleichgewicht stehen. Der umgekehrte Vorgang erfolgt naturgemäß ebenfalls in wäßriger Lösung, und zwar beim Zufügen von wäßrigem Ammoniak zur Lösung eines Cadmiumsalzes. In manchen Fällen, bei denen die Aquo-Gruppen stark komplex gebunden sind, erfolgt der Austausch gegen NH_3 nicht in wäßriger Lösung. Dagegen kann in flüssigem NH_3 ein glatter Ersatz der Aquogruppen durch NH_3 vorsichgehen. Z. B. sei die Überführung des Nitrato-aquo-oktammin- μ -amino-dikobalt(III)-nitrats in Dekammin- μ -amino-dikobalt(III)-nitrat genannt:



Der Mechanismus dieser Reaktion ist in seinen Einzelheiten noch nicht aufgeklärt. Die Nitrato-aquo-Verbindung reagiert in wäßriger Lösung sauer, was auf die Säurefunktion der Aquo-Gruppe zurückzuführen ist. Diese Säurefunktion dürfte in

³²⁾ Schmitz-Dumont, Simons u. Broja, l. c. S. 310.

³³⁾ Schmitz-Dumont u. Broja, Z. anorg. Chem. 255, 299 [1948].

³⁴⁾ Schmitz-Dumont, Pilzecker u. Piepenbrink, l. c. S. 191.

³⁵⁾ Schwarzenbach, diese Ztschr. 62, 218 [1950].

flüssigem NH_3 in verstärktem Maße infolge der im Vergleich zu H_2O größeren Protonenaffinität des NH_3 zutage treten. Es ist also zu vermuten, daß beim Lösen in flüssigem NH_3 primär von der Aquo-Gruppe ein Proton abgegeben wird und sekundär eine Ammonisierung unter Ersatz der entstandenen Hydroxo-Gruppe durch NH_3 stattfindet. Ein analoger Aquotisierungsvorgang ist bisher nicht beobachtet worden. In einigen Fällen gelingt es auch, reine Metallsalzhidratre durch Behandeln mit flüssigem NH_3 unter Austausch der H_2O -Molekeln in Ammoniakate umzuwandeln, wobei die Reaktion mit dem kristallisierten Hydrat erfolgt. Das Hydratwasser wird sozusagen durch das flüssige NH_3 aus dem Kristallgitter herausgewaschen und durch NH_3 ersetzt. Auf diese Weise gelang es, Galliumfluorid-trihydrat in das Triammoniakat zu überführen³⁶⁾. Durch direkte Einwirkung von NH_3 auf das wasserfreie Fluorid läßt es sich nicht gewinnen. Der Anwendungsbereich dieser Methode wurde noch nicht erforscht.

Zusammenfassung

Es wurde gezeigt, daß eine weitgehende Parallele zwischen den komplexchemischen Reaktionen des Aquo- und Ammonosystems besteht, so zwischen Hydratation und Ammoniakat-Bildung, Aquotisierung und Ammonisierung, Hydrolyse und Ammonolyse, Hydroxosalz- und Amidosalzbildung, und auch Acidierung und additive Salzbildung verlaufen in den beiden Reaktionsmedien ganz analog. Diese Analogien sind klar erkennbar, obwohl sich die Untersuchung komplexchemischer Reaktionen in flüssigem Ammoniak erst im Anfangsstadium befindet. Vor allem fehlt es an exakten physikalischen Messungen, die allerdings zum Teil hohe Anforderungen an die Experimentierkunst stellen. So sind wir z. B. noch in keinem Falle über Aciditätskonstanten von Amminkomplexen in flüssigem Ammoniak unterrichtet ebensowenig wie über Gleichgewichtslagen bei Ammonisierungsvorgängen oder Ammonolysen. Die Komplexchemie der wäßrigen Lösungen verfolgte zunächst präparative Zwecke und erst als hier unter dem Leitgedanken der Wernerschen Koordinationslehre das Grundlegende erforscht war, wandte man sich der näheren, auch quantitativen Untersuchung komplexchemischer Reaktionen unter Verwendung physikalischer Methoden zu. Einen analogen Weg geht die Komplexchemie des Ammonosystems. Nur erscheint hier die grundlegende Seite der präparativen Forschung noch nicht abgeschlossen. Z. B. stellt die präparative Gewinnung und Strukturaufklärung definierter ammonobasischer Salze noch eine lohnende Aufgabe dar, die wir in Angriff genommen haben.

Eingeg. am 31. Mai 1950.

[A 292]

³⁶⁾ W. Klemm u. H. Kilian, Z. anorg. Chem. 241, 93 [1939].

Über den halbgebrannten Dolomit

Von Dr. habil. W. NOLL, Anorg.-wiss. Laboratorium der Farbenfabriken Bayer, Leverkusen

Es wird berichtet über Untersuchungen der thermischen Dissoziation des Dolomites mit Hilfe einer Thermo-waage und über Eigenschaften der Dissoziationsprodukte, die u. a. durch das elektronenmikroskopische Bild charakterisiert werden. Einige Eigentümlichkeiten des Gitterzerfalles werden zu deuten versucht. Der halbgebrannte Dolomit läßt sich vorzüglich statt kaustisch gebrannten Magnesites zur Herstellung von Baustoffen (z. B. Leichtbauplatten) verwenden. Er ist auch für Zwecke der Wasserreinigung geeignet (Akdolit).

Magnesite, die wichtigsten Rohstoffe der auf Mg-reiche Ausgangsmaterialien angewiesenen Industrien, gehören zu den mehr intensiv als extensiv verbreiteten Rohstoffen. Auch Deutschland mangelt es an technisch nutzbaren Magnesitvorkommen. So sind zahlreiche die Versuche und Bestrebungen, auch andere Magnesium enthaltende Rohstoffe technisch nutzbar zu machen. Unter diesen steht wegen seiner allgemeineren Verbreitung und leichten Aufschließbarkeit Dolomit an erster Stelle. Dolomit ist nicht nur zur Gewinnung von Magnesiumoxyden, basischen Magnesiumcarbonaten usf. geeignet, sondern hat auch in total gebrannter Form (Gemisch von $\text{MgO} + \text{CaO}$) sowie in Form des sog. halbgebrannten Dolomites (Gemisch von $\text{MgO} + \text{CaCO}_3$) technische Bedeutung gewonnen.

In der letzteren Form, mit der sich die folgenden Ausführungen befassen, entwickelt dieser Rohstoff ganz besondere, denen

des gebrannten Magnesites teilweise überlegene Eigenschaften, die, wie zu zeigen sein wird, mit der Form, insbes. dem Zerteilungsgrad zusammenhängen, in dem sich MgO und CaCO_3 beim „Halbbrennen“ entwickeln.

Die Untersuchungen zeigen dies am Beispiel eines Zechsteindolomites der am Südrand des Harzes gelegenen Vorkommen. Dieser Dolomit wird von den Harzer Dolomitwerken, Scharzfeld (Südharz), verarbeitet und derzeit sowohl in halbgebrannter wie in kaustisch gebrannter Form, ferner als „Dolomithydrat“ hergestellt und vertrieben.

Die Zusammensetzung des Dolomites entspricht – abgesehen von Verunreinigungen an SiO_2 und Sesquioxiden – sehr nahe der Idealzusammensetzung des Dolomites $\text{CaMg}[\text{CO}_3]_2$. Eine von uns verwendete Probe hatte die folgende Zusammensetzung mit einem Atomverhältnis $\text{Mg}/\text{Ca} = 0,95$ (1), der die

theoretischen Zahlen für halbgebrannten (2) und totalgebrannten (3) Dolomit an die Seite gestellt sind:

	Rohdolomit (1)	halbgebrannter Dolomit (2)	Totalgebrannter Dolomit (3)
SiO ₂	0,29%	0,38%	0,55%
R ₂ O ₃	0,29%	0,38%	0,55%
CaO	31,20%	40,40%	59,00%
MgO	21,02%	27,20%	39,80%
CO ₂	47,50%	31,70%	—

Zur thermischen Dissoziation des Dolomits

Die Untersuchung der thermischen Dissoziation des Dolomites ist bereits Gegenstand verschiedener Arbeiten gewesen, die teils der rein wissenschaftlichen Erkenntnis dienen, teils auch im Hinblick auf die technische Verwendung halb- oder totalgebrannten Dolomites ausgeführt wurden. Es seien hier genannt die Arbeiten von K. Friedrich¹⁾, K. Grünberg²⁾, G. A. Bole³⁾, Bole und Shaw⁴⁾, Ralston, Pike und Duschak⁵⁾, H. Saito⁶⁾, S. W. Potapenko⁷⁾, A. F. Gill⁸⁾, I. A. Hedvall⁹⁾, I. E. Conley¹⁰⁾, Yvan Schwob¹¹⁾ sowie eine während der Niederschrift vorliegender Arbeit erschienene Veröffentlichung von F. Bischoff¹²⁾. Die Untersuchungsmethodik war bei den verschiedenen Autoren verschieden. Teils wurden die thermischen Effekte auf Erhitzungskurven gemessen^{1, 9, 10, 11)}, teils wurden in einer Viktor-Meyer-Apparatur statisch die bei verschiedenen Temperaturen abgespaltenen Gasmengen volumetrisch bestimmt^{3, 5)}, teils wurde die Kohlensäureabgabe bzw. der Gewichtsverlust im strömenden Gas gemessen^{2, 4, 6, 12)}.

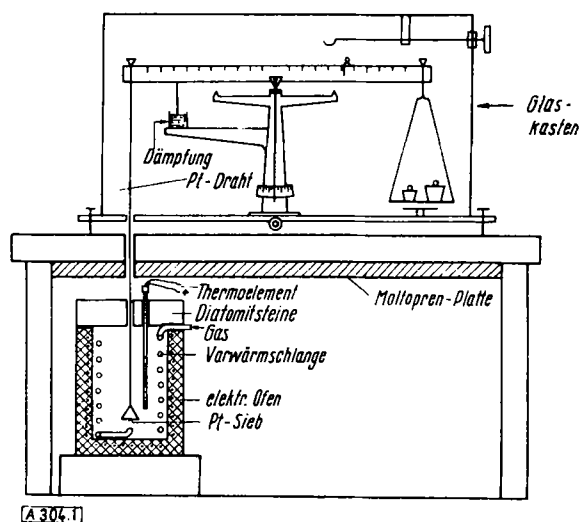


Bild 1
Thermowaage

Im einzelnen zeigen alle diese Messungen quantitative Unterschiede, die auf Verschiedenheit der Methodik und auf Unterschiede im Dolomit, die möglicherweise in seiner Kristallstruktur begründet sind (s. u.), zurückgeführt werden dürften. Zudem wurde in einem Teil der Arbeiten der erhebliche Einfluß, den die Gasatmosphäre auf den Zersetzungsvorgang hat, nicht erkannt.

Wir selbst arbeiteten bei unseren Untersuchungen, die u. a. insbes. darauf abzielten, Meßdaten über die thermische Dissoziation zu bestimmten Eigenschaften der Zerfallsprodukte koordinieren zu können, unter dynamischen Bedingungen (Gasstrom) in einer Thermowaage, die sich nach verschiedenen Vorversuchen als die exakteste Anordnung erwies (Bild 1).

- ¹⁾ Cbl. Mineralog. 1912, 174ff., 684ff.
- ²⁾ Dissert. Jena 1913, nach Hintze, Handb. d. Mineralog. I, III, Abt./I, Hälfte, S. 327. Z. anorg. Chem. 80, 337 [1913].
- ³⁾ J. Amer. Ceram. Soc. 2, 410 [1919].
- ⁴⁾ J. Amer. Ceram. Soc. 5, 817 [1922].
- ⁵⁾ Bull. Bur. Mines Nr. 236, 18 [1925].
- ⁶⁾ Proc. Imp. Acad., Tokio 2, 58; Chem. Zbl. 1927, II, 1457.
- ⁷⁾ Chem. J. Ser. B, J. angew. Chem. (russ.) 5, 693 [1932]; Chem. Zbl. 1933, I, 3271.
- ⁸⁾ Canad. J. Research 10, 705 [1934] nach Gmellin, System Nr. 27, Teil B/4, S. 510 (Original stand nicht zur Verfügung).
- ⁹⁾ Reaktionsfähigkeit fester Stoffe, Leipzig 1938, S. 196.
- ¹⁰⁾ Techn. Publ. Amer. Inst. Mining Metallurgical Engineers, Nr. 1037 [1939].
- ¹¹⁾ C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 224, 47 [1947].
- ¹²⁾ Z. anorg. Chem. 262, 288 [1950].

Die Apparatur besteht im wesentlichen aus einer Waage, an deren einem Waagebalken statt einer Waagschale ein an einem langen Platindraht aufgehängtes Platinnetz befestigt ist, das in einen elektrisch beheizten, unter der Waage aufgestellten Tiegelofen hineinhängt. Das Platinnetz trägt die Substanzprobe, die in Form von Körnern von 1–2 mm Durchmesser verwendet wurde. Der Tiegelofen wurde ständig von einem bestimmten Gas (Luft, CO₂, CO₂-N₂-Gemischen usw.) in einer Menge von 50 l/h durchspült. Die Temperatur des Ofens wurde mit einem Regler konstant gehalten und mit einem Schreiber kontrolliert. Zur Abdämmung der gegen die Waage vom Tiegelofen aufsteigenden Wärme wurden die Bohrungen für die Durchführung des Platindrahtes möglichst eng gehalten. Der Tiegelofen war mit 2 Diatomitsteinen bedeckt. Außerdem war als Wärmeschutz eine Moltoprenplatte unter der Waage aufgehängt. Die Temperatur im Waagekasten stieg so nicht über 30° hinaus. Um ein rasches Arbeiten zu ermöglichen, wurde vorwiegend mit Reitern verschiedener Größe gearbeitet.

Prinzipiell wird in einer derartigen Anordnung der Gewichtsverlust der Substanzprobe bei erhöhten Temperaturen gemessen, der im vorliegenden Falle praktisch gleich dem CO₂-Verlust gesetzt werden kann. Gegenüber der üblichen primitiveren Arbeitsweise, wobei die Substanz im Schiffehen in einem gasdurchspülten Rohr erhitzt, jeweils zur Feststellung des Gewichtsverlustes herausgenommen, abgekühlt, wieder eingesetzt usw. wird, hat die geschilderte Methode den Vorteil, nicht nur wesentlich geschwinder zu arbeiten, sondern wegen des Wegfallens aller Unsicherheitsfaktoren, die durch das dauernde Manipulieren mit der Substanz und die Gefahr der CO₂- und Wasseraufnahme dabei entstehen, auch wesentlich genauer zu sein. Die mühselos erreichbare große Zahl von Einzelmessungen ermöglicht zudem eine sehr genaue Festlegung der Dissoziationskurven.

Nach den uns vorliegenden eigenen Messungen stellt sich im Zusammenhang mit einer kritischen Auswertung bekannter Beobachtungen der Dissoziationsverlauf des Dolomites wie folgt dar.

Sowohl der Ablauf der Dissoziation wie die erreichte Endstufe sind entscheidend abhängig von der Art und Zusammensetzung der Atmosphäre, in der die Zersetzung abläuft, insbes. von deren CO₂-Partialdruck.

Bild 2 zeigt dies an Hand von Versuchen, bei denen Dolomit bei 750° einmal im Luftstrom, sodann im CO₂-Strom erhitzt wurde. Im ersten Falle führt die Zersetzung rasch in glatter Kurve zu einem CO₂-Endwert, der vollständigen Zerfall des Dolomites in MgO und CaO entspricht. Beim Erhitzen in 100proz. CO₂ kommt die Dissoziation zum Stillstand bei einem CO₂-Verlust, der dem Zerfall in ein Gemisch von MgO und CaCO₃ zuzuordnen ist. Dieses Verhalten in CO₂ läßt sich bei einem CO₂-Druck von etwa 760 Torr bis etwa 900° verfolgen (vgl. Bild 6). Oberhalb etwa 900° zerfällt Dolomit auch bei diesem Druck in ein Gemisch von MgO und CaO (Bild 2).

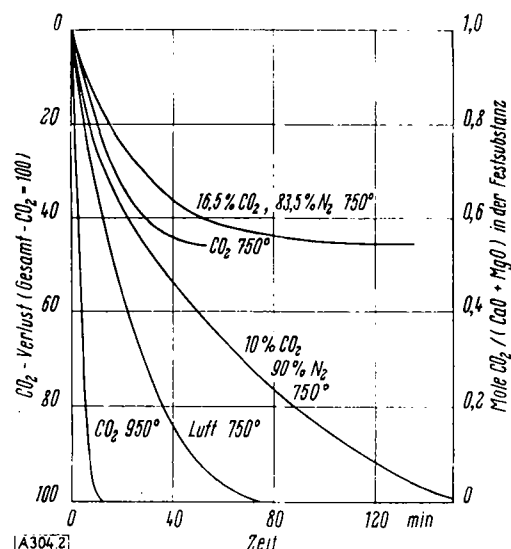
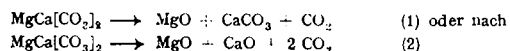


Bild 2
Dissoziation des Dolomites bei 750° in Gasen verschiedenen CO₂-Partialdruckes sowie bei 950° in CO₂

Bei Herabsetzung der CO₂-Partialdrucke bei gegebener Temperatur (Verwendung von CO₂-N₂-Gemischen) beobachtet man ebenfalls, daß nach Unterschreitung bestimmter Partialdrucke statt des Zerfalles in MgO + CaCO₃ der Zerfall in MgO + CaO eintritt. Gemäß Bild 2 liegt die Grenze dafür etwa zwischen 16,5% CO₂ und 10% CO₂ bei 750°.

Durch derartige Eingabelung läßt sich feststellen, daß die Grenzdrucke für den Zerfall in der einen oder anderen Richtung

recht genau bestimmt sind durch die Kurve der Dissoziationsdrucke des Calciumcarbonates, wie sie durch die Werte nach *Tamaru, Siomi und Adati*¹³⁾ und *Andrussow*¹³⁾ dargestellt wird. Das besagt, daß die p-t-Werte für den Ablauf der Dissoziation entweder nach



bestimmt werden durch die Lage der Dissoziationsdruckkurve des Calciumcarbonates, die danach die Existenzfelder von MgO und CaCO₃ einerseits, MgO + CaO andererseits voneinander scheidet.

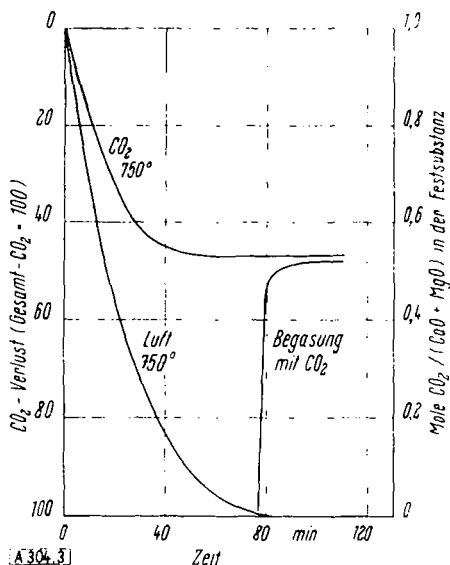


Bild 3. Zersetzung des Dolomites und Recarbonisierung mit CO₂ (s. Text)

Bei Wiederbegasung der Zerfallsprodukte mit Kohlensäure ergibt sich folgendes (Bild 3). Wird Dolomit bei 750° in Luft vollständig dissoziiert, sodann mit CO₂ bei der gleichen Temperatur, dann bei bis 300° fallenden Temperaturen begast, so wird bei 750° zunächst sehr rasch ein CO₂-Wert erreicht, der der Zusammensetzung MgO + CaCO₃ entspricht. An diesem Wert ändert sich aber auch bei 48-

stündiger Begasung bei von 500 – 300° fallenden Temperaturen nichts mehr. Unter den genannten Bedingungen wird also nur CaO, nicht MgO wieder in Carbonat übergeführt, was übrigens zu den Befunden an den Zersetzungsprodukten von Magnesit in Parallele steht¹⁴⁾. Die Herstellung halbgebrannten Dolomites wird damit außer durch direkte partielle Dissoziation auch durch „Überbrennen“ und Recarbonisierung ermöglicht.

Die Geschwindigkeit des thermischen Zerfalls des Dolomites ist stark abhängig von der Temperatur, überdies deutlich abhängig von der Zusammensetzung der Gasatmosphäre (Bild 4

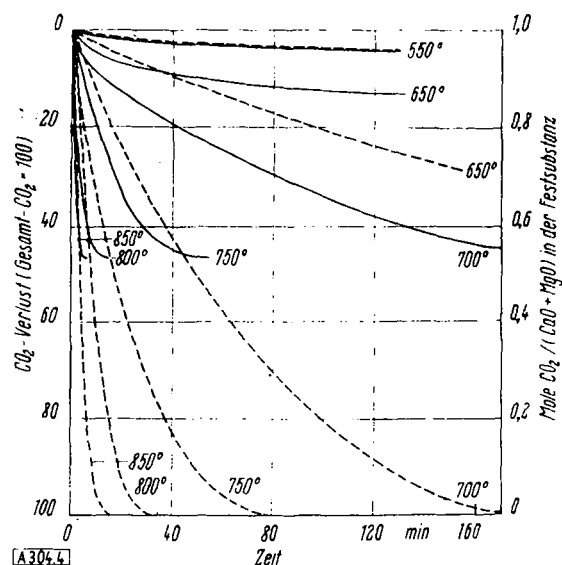


Bild 4
Zersetzungsgeschwindigkeit bei verschiedenen Temperaturen in Luft (---) und CO₂ (—)

und 2). In Kohlensäure ist sie geringer als in Luft; bei niedrigeren Temperaturen (550°) verwischen sich die Unterschiede. In einem CO₂-N₂-Gemisch, dessen CO₂-Partialdruck unter dem

Dissoziationsdruck des Calciumcarbonates bei der betreffenden Temperatur liegt, ist sie kleiner als in Luft, aber größer als in reinem CO₂, andererseits in CO₂-N₂-Gemischen, deren CO₂-Partialdrucke über dem des CaCO₃ liegen, kleiner als in CO₂. Zusätze von Wasserdampf haben einen geringen, geschwindigkeits-erhöhenden Einfluß auf die Zersetzung (Bild 5). Sein Einfluß

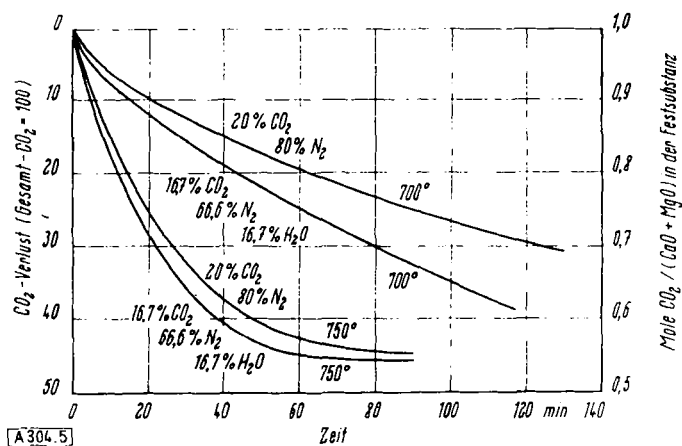


Bild 5
Zersetzungsgeschwindigkeit in CO₂-haltigen Gasen

ist bei geringen Konzentrationen vergleichsweise kleiner als bei Magnesit¹²⁾. Hingegen hat bei Dolomit reiner Wasserdampf einen fast ebenso starken Beschleunigungseffekt wie bei Magnesit und führt offenbar bei niederen Temperaturen recht sauber zum halbgebrannten Dolomit MgO + CaCO₃ (*Bischoff*¹²⁾).

Werden die in Bild 4 dargestellten Ergebnisse in der Weise ausgewertet, daß die zu konstanten Werten der Erhitzungsdauer τ koordinierten Wertepaare von prozentualer Kohlensäureabgabe und Temperatur zu Kurven vereinigt werden, so ergibt sich

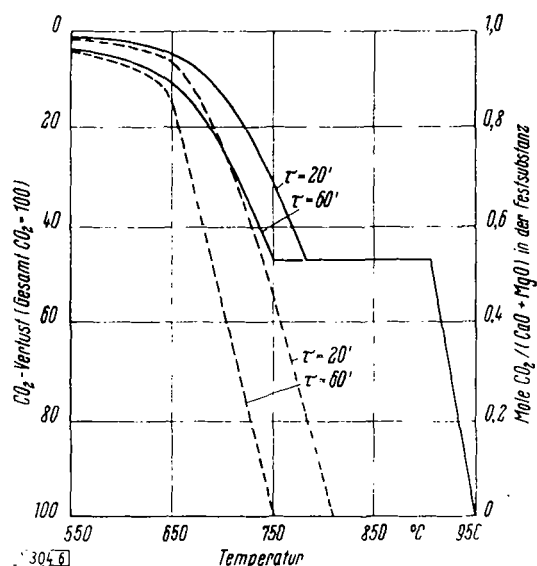


Bild 6
Verlauf der Zersetzung bei Temperatursteigerung in 50°-Intervallen in Luft (---) und CO₂ (—) für die Erhitzungsdauer $\tau = 20$ und 60 min bei jeder Temperaturstufe

Bild 6 für $\tau = 20$ und 60 min. Diese Darstellung läßt den stufenweisen Abbau des Dolomites in CO₂ im Gegensatz zur kontinuierlichen Zersetzung in Luft klar erkennen.

Unsere Messungen zeigen, daß Scharzfelder Dolomit – unter den hier eingestellten Bedingungen – sowohl in CO₂ wie in Luft ab etwa 550° mit gut meßbarer Geschwindigkeit beginnt, CO₂ abzuspalten. Diese Angabe hat selbstverständlich wie alle ähnlichen Angaben der Literatur rein kinetische Bedeutung und ist durch die jeweiligen Versuchsbedingungen bestimmt. Auf jeden Fall liegen aber nach den Literaturangaben die Temperaturen eines meßbaren „Beginnes“ der Kohlensäure-Abspaltung bei Dolomit höher als bei Magnesit. Letzterer beginnt bereits in Luft bei etwa 400° und in CO₂ bei etwa 500° die Kohlensäure mit meßbarer Geschwindigkeit abzugeben¹⁵⁾. Für die Gleich-

¹³⁾ Nach Landolt-Börnstein, vgl. ferner Ulich: Lehrbuch der physikalischen Chemie 1942, Dresden u. Leipzig, S. 123.

¹⁴⁾ G. F. Hüttig, W. Frankenstein, Z. anorg. Chem. 185, 413 [1930].

¹⁵⁾ F. Bischoff, Radex-Rundschau 3, 141 [1950].

gewichtsdrucke des Magnesites sind vor kurzem die derzeit genauesten Daten von *Cremer*¹⁶⁾ thermodynamisch errechnet und experimentell geprüft worden. Diese Daten liegen tiefer als alle früher gemessenen Werte. Magnesit erreicht danach einen CO₂-Druck von 1 ata schon bei rund 350° C.

Zur Kennzeichnung der Dissoziationsprodukte

Es wurden zunächst die bei verschiedenartiger Dissoziation erhaltenen Endprodukte röntgenographisch untersucht. Während ein in Luft bei 750° vollständig dissoziierter Dolomit nur die Interferenzen von CaO und Periklas erkennen läßt, zeigt der „halbgebrannte“, in CO₂ oder CO₂-N₂-Gemischen von genügend hohem CO₂-Partialdruck dissoziierte sowie der gemäß Bild 3 „recarbonisierte“ Dolomit lediglich die Interferenzen von Periklas und Calcit (Bild 7). Daß die halbgebrannten Dolomite tatsächlich recht scharf der Zusammensetzung MgO·CaCO₃ entsprechen, zeigt auch die Bestimmung des freien CaO, die nach der in der Zementindustrie üblichen Arbeitsweise durch Extraktion der gebrannten Proben mit Äthylenglykol und Titration mit HCl in Gegenwart von Phenolphthalein und α-Naphtholphthalein als Indikator vorgenommen wurde. Die halbgebrannten Dolomite enthalten höchstens 0,1 bis 0,2% freies CaO, während der totalgebrannte Dolomit den theoretisch der Zusammensetzung CaO·MgO entsprechenden Kalkgehalt besitzt.

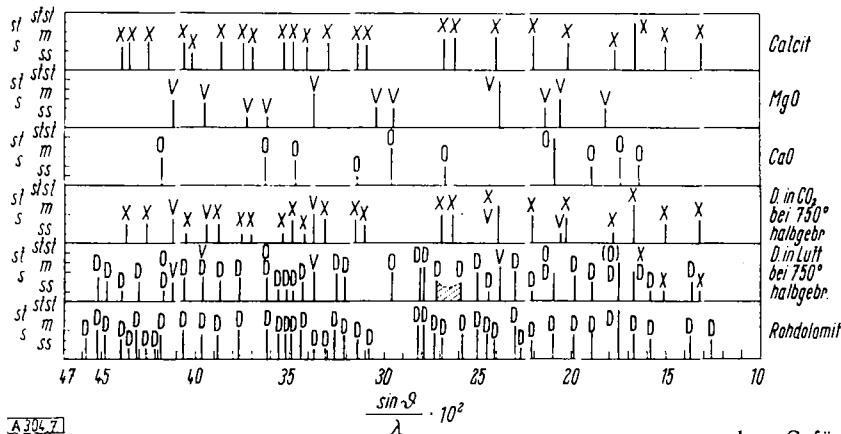
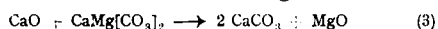


Bild 7. Debye-Scherrer-Diagramme

Als besonders aufschlußreich für den Dissoziationsvorgang erwies sich die Untersuchung von Dissoziationsprodukten, die durch Zersetzung in Luft bei verschiedenen Temperaturen gewonnen worden waren, wobei jedoch jedesmal die Zersetzung dann abgebrochen wurde, wenn ein CO₂-Gehalt erreicht war, der der Zusammensetzung des halbgebrannten Dolomites entsprach. Es zeigte sich, daß diese Präparate nicht nur unzersetzten Dolomit, Periklas und CaO, sondern auch – wegen des Interferenzreichtums und verschiedener Koinzidenzen nur durch wenige Interferenzen belegbar – Calcit enthielten. Letzterer liegt zudem möglicherweise in stark gestörtem Gitterzustand vor, da die Interferenzintensität nach höheren Glanzwinkeln rasch abzufallen scheint. Diese Ergebnisse sind unabhängig davon, ob die Zersetzung bei 650, 700 oder 750° vorgenommen wurde.

Bei dem Zerfall in Luft scheinen sich also mehrere Teilprozesse zu überlagern. Das Auftreten von CaO neben Periklas spricht zunächst für einen gleichmäßigen Zerfall des Dolomitgitters in MgO und CaO; andererseits ist das Auftreten von Calcit vielleicht darauf zurückzuführen, daß aus den Poren der Dolomitskörner CO₂ nicht gleichmäßig rasch entfernt und damit lokal CaO recarbonisiert wird oder daß nach *Hedvall*¹⁸⁾ freier Kalk mit Dolomit nach einer Art Platzwechselreaktion gemäß



aus noch unverbrauchtem Dolomit Calcit und MgO freimacht. Immerhin wäre diese Reaktion hier nur teilweise, keineswegs quantitativ abgelaufen.

Eine recht eindrucksvolle Vorstellung von den Veränderungen, die sich beim Brennen des Dolomites abspielen, ergeben die elektronenmikroskopischen Untersuchungen.

¹⁶⁾ E. Cremer, Z. anorg. Chem. 258, 123 [1949].

Der Rohdolomit zeigt kompakte Körner mit glatten Randkonturen (Bild 8). Auffällig sind die meist gerundeten Formen, nur selten zeigen sich Flächen, die nach Spaltflächen aussehen. Die Spaltbarkeit scheint sich bis in feinste Dimensionen nicht mehr bemerkbar zu machen – eine Beobachtung, die mit Befunden von *Strunz* und *Meldau* an Calcit¹⁷⁾ in Parallele zu bringen ist.

Im Gegensatz zum Rohdolomit besitzen sowohl der halb- wie der totalgebrannte und der „recarbonisierte“ Dolomit eine aufgelockerte Struktur (Bild 9 und 10). Die elektronenmikroskopisch sichtbaren Teilchen sind zwar im allgemeinen auch noch recht kompakt (vgl. Bild 10), erweisen sich aber bei näherer Untersuchung als Sekundär-

aggregate sehr feiner Primärteilchen. Regelmäßig gibt sich dies schon daran zu erkennen, daß die Randkonturen nicht mehr glatt, sondern mit Aggregationen feinsten Kriställchen besetzt sind (Bild 10). Oft läßt sich auch die poröse Struktur im Innern des Kornes erkennen. Am dichtesten erscheint

das Gefüge, wenn der Dolomit in Form von millimetergroßen Körnern thermisch dissoziiert und dann zur elektronenmikroskopischen Untersuchung pulverisiert und dispergiert wurde¹⁸⁾. Am lockersten erscheint das Gefüge, wenn die Proben in Pulverform thermisch zersetzt wurden. In diesem Fall konnten die Primärteilchen nicht nur am Rande der Sekundärteilchen beobachtet werden, sondern traten auch stellenweise in verzweigten, oft schnurartig aufgereihten Aggregaten (Bild 9) auf. In jedem Falle konnte die Gefügeänderung sehr überzeugend durch Behandlung mit Ultraschall nachgewiesen werden. Während nämlich Rohdolomit durch 10 min lange Einwirkung von Ultraschall von 800 KHz nicht beeinflusst wird, wurden die gebrannten Dolomite, und zwar der totalgebrannte noch leichter als der halbgebrannte, durch Einwirkung des Ultraschalls weitgehend in feinste Teilchen dispergiert.

Die Formen der durch Ultraschall erzeugten Teilchenbruchstücke sind unregelmäßig flockig und wolkig und offenbar durch



Bild 8
Rohdolomit, elektronenmikroskopisch. Vergr. 36500₁

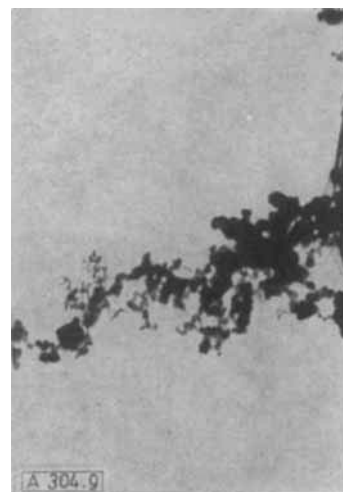


Bild 9
Halbgebrannter Dolomit (MgO + CaCO₃). Elektronenmikroskopisch. Vergr. 16000

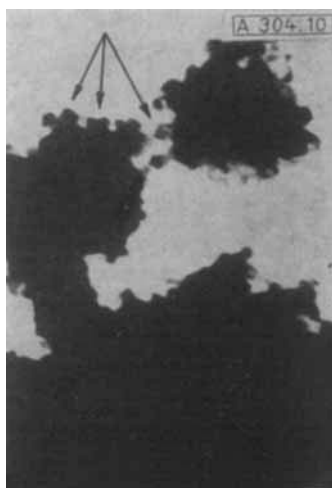


Bild 10
Halbgebrannter Dolomit (MgO + CaCO₃). Die Pfeile weisen auf Würfelchen von MgO hin. Elektronenmikroskopisch. Vergr. 35600

¹⁷⁾ H. Strunz, R. Meldau, diese Ztschr. 61, 156 [1949].

¹⁸⁾ Zur Dispergierung des Rohdolomites wurde n/100 Ammoniak-Lösung, zur Dispergierung der gebrannten Proben wasser-freies Benzol verwandt.

regellose Zerreißung der Primrteilchenaggregate bedingt. Dagegen deuten die Erscheinungen in den elektronenmikroskopischen Bildern der in Pulverform dissoziierten, nicht ultraschallbehandelten Dolomite darauf hin, daß hier tatsächlich die Primrteilchenformen erhalten und wiedergegeben wurden. Es handelt sich bei diesen Primärteilchen meist um einige 100 Å, vorwiegend zwischen 400–800 Å im Durchmesser messende, im allgemeinen auffallend rundliche, isometrische Teilchen. In selteneren Fällen konnte beobachtet werden, daß ein Teil dieser Primärteilchen aus Würfelchen besteht, wie sie Abb. 10 am Rande der Primrteilchenaggregate zeigt.

Gitterzerfall und -neubildung

Es soll im folgenden versucht werden, einige Eigentümlichkeiten des Zerfalles des Dolomitgitters und der Neubildung der Zerfallsprodukte (CaO, MgO, CaCO₃) anhand der vorstehend geschilderten und bereits bekannter Befunde zu deuten.

Werden die experimentellen Ergebnisse über den Zerfall des Dolomites bei verschiedenen Temperaturen kinetisch ausgewertet, so ergibt sich, daß der Zerfall im wesentlichen nach einer Reaktion der 2/3-Ordnung verläuft. Nur die Austreibung der letzten Reste CO₂ scheint dieser Reaktionsordnung nicht zu folgen. Die Gültigkeit der 2/3-Ordnung bedeutet, daß der Zerfall der (±isometrischen) Einzelkristllchen im großen und ganzen linear von der Oberfläche ausgehend in Richtung auf das Kristallzentrum verläuft, und daß geschwindigkeitsbestimmend die Verschiebung der Phasengrenzfläche des Dolomites gegen die Phasengrenzflächen der neugebildeten Produkte ist. Die mit dem Abtransport des CO₂ zusammenhängenden Vorgänge verlaufen schneller als der eigentliche Zerfallsprozeß. Die 2/3-Ordnung gilt sowohl für den Zerfall des Dolomites in Luft wie für den Zerfall in CO₂. Reaktionen der gleichen Ordnung sind bei der Untersuchung des Zerfalles von Carbonaten bereits verschiedentlich festgestellt worden; so für Magnesit von F. Bischoff¹⁵⁾, für Zinkcarbonat von Httig, Meller und Lehmann¹⁹⁾ und für Cadmiumcarbonat von Roginski und Schulz²⁰⁾.

Aus den Geschwindigkeitskonstanten k für verschiedene Temperaturen, die sich nach

$$k = \frac{3}{\tau} (n_0^{1/3} - n^{1/3})$$

errechnen (τ = Erhitzungsdauer in sec., n_0 = Gesamt-CO₂-Gehalt, gleich 100 gesetzt, n = noch zur Zeit τ vorhandener CO₂-Gehalt in %), ergeben sich über das Arrheniussche Diagramm die Aktivierungswärmen für die in der Oberfläche sich abspielenden Reaktionen.

Danach liegt die Aktivierungswärme (mit einer Unsicherheit von einigen kcal) für den Zerfall von Dolomit in CO₂ (rund 55 kcal) höher als diejenige von Dolomit in Luft (rund 45 kcal; Bischoff 44,2 kcal¹²⁾). Andererseits wird nach Bischoff die Aktivierungswärme des Dolomites unter dem katalytischen Einfluß von Wasserdampf stark, und zwar auf etwa 27 kcal¹²⁾ erniedrigt. Diese Verhältnisse kommen in der Lage der die CO₂-Abgabe mit steigender Temperatur kennzeichnenden Kurven deutlich zum Ausdruck, indem sich diese Kurven nach um so höheren Temperaturen verschieben, je höher die Aktivierungswärmen sind (vgl. Bild 6 und Bischoff¹²⁾).

Die Aktivierungswärme des Zerfalles von Dolomit in Luft scheint etwa in der Mitte zwischen derjenigen von Magnesit und Kalkstein in Luft zu liegen. Jedenfalls ist die des Kalksteines (rund 48 kcal¹³⁾) deutlich größer als die des Magnesites (rund 42 kcal¹⁵⁾). Dies im Zusammenhang mit den geometrischen Verhältnissen in der Dolomitstruktur trägt vielleicht zum Verständnis des Gitterzerfalles bei.

Die Dolomitstruktur ist in Bezug auf die Anordnung der Kationen und der [CO₃]-Anionenkomplexe der Calcit- und Magnesit-Struktur analog. Gemäß den bekannten Strukturvorschlgen²¹⁾ verteilen sich die Mg- und die Ca-Ionen derartig, daß jeweils eine Ca-Ionenlage mit einer Mg-Ionen-Lage abwechselt (Bild 11). Ob allein diese Verteilungsweise der beiden Kationenarten oder auch andere mit der Symmetrie verträgliche Anord-

nungsmglichkeiten realisiert sind, mag in Frage gestellt werden. Niggli hat auf Möglichkeiten der Verteilung der Mg- und Ca-Ionen auch auf jeweils derselben Ebene hingewiesen²²⁾.

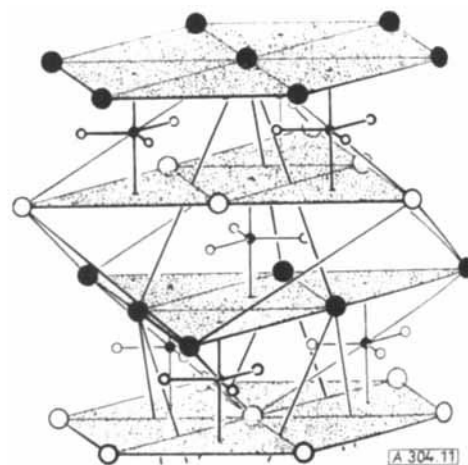
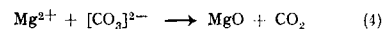
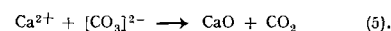


Bild 11
Kristallstruktur des Dolomites (ohne Rücksicht auf die Größenverhältnisse der Ionen)
• = C, o = O, O = Ca, ● = Mg

Die Dissoziation kann gedeutet werden als der Vorgang der Ablösung je eines Sauerstoff-Ions aus dem [CO₃]-Komplex der Carbonatstruktur durch entweder je ein Mg- oder ein Ca-Ion. Sie tritt dann ein, wenn in den Oberflächenschichten die zugeführte thermische Energie groß genug geworden ist, um die kontrapolarisierende Wirkung der Kationen auf die [CO₃]-Anionen im Verein mit der zunehmenden Wrmeschwingung der Gitterbausteine zur Geltung kommen zu lassen. Gemäß dem Verhältnis der Aktivierungsenergien kommt die Spaltung des [CO₃]-Ions durch Mg²⁺:



eher in Gang als die Spaltung durch Ca²⁺:



Mit dem Beginn der Reaktion (4) muß der Zerfall des Dolomitgitters einsetzen. Denn bei einer periodisch lagenweisen Folge von Mg- und Ca-Ionen wird zur Freilegung einer jeden Mg-Lage auch zugleich eine Ca-Lage mit abgehoben und zerstört; auch bei einer Verteilung der Mg- und Ca-Ionen auf denselben Ebenen mssen die Mg-Ionen aus dem Verband mit den Ca-Ionen herausgerissen werden. Das Eintreten der Reaktion (4) führt also in jedem Falle zu einem vollständigen Zerfall des Gitters. Das gilt sowohl für die Zersetzung in Luft wie in CO₂.

Aber diese beiden Prozesse sind verschieden, nicht nur bezüglich der erreichten Endzustände, sondern auch bezüglich der erforderlichen Aktivierungswärmen. In Luft kann wegen des unter dem Zersetzungsdruck von CaCO₃ liegenden CO₂-Partialdruckes der Umgebung die Umsetzung (5) neben (4) mitlaufen, wengleich die letztere der Schrittmacher sein wird. Dies kommt in der geringeren Aktivierungswärme des Magnesit- und des Dolomitzerfalles gegenüber dem Zerfall des Calcites zum Ausdruck. Die neugebildeten Phasen sind letztlich MgO und CaO.

In CO₂ bzw. in Gasen mit einem CO₂-Partialdruck, der über dem Zersetzungsdruck des CaCO₃ bei der eingestellten Temperatur liegt, kann die Spaltung (5) nicht ablaufen. Infolgedessen unterliegt auch der Vorgang (4) starken Hemmungen, was zur Folge hat, daß die Aktivierungswärmen für den Zerfall (4) hoch ist. Auch in diesem Falle ist der Zusammenbruch des Gitters, veranlaßt durch die Reaktion (4), vollständig; neben MgO entsteht aber durch unmittelbare Vereinigung der Ca- und [CO₃]-Ionen zu neuen Kristallkeimen sofort Calcit.

Es ist denkbar, daß die Zerfalls-, „Hemmungen“, die im Dolomitgitter den Mg-Ionen durch ihre Stellung im Verband mit den trägeren Ca-Ionen auferlegt werden, verschieden groß sind, je nach dem Verhältnis, der Anordnung und Verteilungsweise der Mg- und Ca-Ionen. Vielleicht können feinere Unterschiede im thermischen Verhalten verschiedener Dolomite damit in Zusammenhang gebracht werden.

¹⁹⁾ G. F. Httig, A. Meller u. E. Lehmann, Z. physik. Chem. B, 19, 1 [1932].

²⁰⁾ S. Roginski, F. Schulz, Z. physik. Chem. A, 138, 21 [1928].

²¹⁾ Strukturbericht 1, 303 u. 292 [1913–1926].

²²⁾ P. Niggli, Vortrag, Colloquium Bonn, Mai 1950.

Aus der Anwendungstechnik des halbgebrannten Dolomites

Die Kornfeinheit der Zerfallsprodukte ist als Grund anzusehen, weshalb der gebrannte Dolomit, insbes. das halbgebrannte Produkt, eine so außerordentlich reaktionsfähige MgO-Komponente enthält, deren Reaktionsfähigkeit wiederum der Grund für die technische Brauchbarkeit des Materials überhaupt und seine besonderen Eigenschaften ist.

Als Beleg hierfür sei aus der Anwendungstechnik des halbgebrannten Dolomites nur das folgende Beispiel herausgegriffen.

Eines der wichtigsten Anwendungsgebiete für MgO ist bekanntlich die Herstellung von Magnesiaementen auf der Basis von Magnesiumoxysulfat oder Magnesiumoxychlorid, wofür im wesentlichen bisher kaustisch gebrannter Magnesit verwendet wurde. Es zeigte sich nun, daß hierfür auch der halbgebrannte Scharzfelder Dolomit ausgezeichnet geeignet ist.

Beispielsweise lassen sich durch Durchfeuchtung von Holz- wolle mit einer Magnesiumsulfat-Lösung, Einpudern der lösungs- getränkten Holz- wolle mit feingemahlenem halbgebranntem Scharzfelder Dolomit und Härten der in eine Form gepreßten Masse bei etwa 200° mit Magnesiumoxysulfatzement gebundene Holzfaserplatten von der Art der bekannten „Heraklith- platten“ herstellen. Die Ansätze können in gleicher Weise wie bei Verwendung von kaustisch gebranntem Magnesit hergestellt werden; es wird also insbes. die gleiche Menge an halbgebranntem Dolomit wie an kaustisch gebranntem Magnesit benötigt. Das besagt, da der MgO-Gehalt des kaustisch gebrannten Mag- nesits bei rund 90%, der des halbgebrannten Dolomites aber nur bei ca. 27% liegt, daß das Magnesiumoxyd des halbgebrannten Dolomites die gleiche Wirkung wie die 3- bis 4-fache Menge von kaustisch gebranntem Magnesit hat!

Die Daten solcher mit halbgebranntem Dolomit hergestellten „Leichtbauplatten“ sind ausgezeichnet und erfüllen die Norm bei weitem, wie aus folgender Gegenüberstellung hervorgeht:

	mit halbgebranntem Scharzfelder Dolomit hergestellte Platte	Norm nach DIN 1101
Raumgewicht	0,45	0,46
Biegefestigkeit	ca. 30 (–40) ¹⁾ kg/cm ²	10 kg/cm ²
Zusammendrückbarkeit bei 3 kg/cm ²	5–12%	15%
Wärmeleitfähigkeit	0,07 kcal/m/h	max. 0,08 kcal/m/h

¹⁾ Spitzenwerte!

Auch die Herstellung von Sorelzement-artigen Massen auf der Basis von Magnesiumoxychlorid als Binder ist mit gu- tem Erfolge gelungen. Allerdings ist es hier erforderlich, einen Prozentsatz von ungefähr 30% des Dolomites durch kaustisch gebrannten Magnesit zu ersetzen.

Von den interessanten Anwendungsgebieten des halbgebrann- ten Dolomites sei schließlich zum Schluß noch auf seine Eignung als Wasserreinigungsmittel, insbes. zur Entsäuerung, hin- gewiesen, die ebenfalls wiederum auf die große Reaktivität des halbgebrannten Dolomites zurückzuführen ist. Der Scharzfelder halbgebrannte Dolomit hat sich – offenbar auf Grund seiner be- sonderen Struktur – hierfür besonders bewährt und wird in ge- körnter Form unter dem Namen „Akdolit“ in den Handel ge- bracht.

Verfasser dankt auch an dieser Stelle Herrn Dr. H. Kircher, unter dessen Leitung in der Physikalischen Abteilung die Röntgen- und elek- tronmikroskopischen Aufnahmen hergestellt wurden.

Eingeg. am 4. September 1950. [A 304]

Über die Lipide der Preßhefe

Von Prof. Dr. F. REINARTZ*) und Dr. H. LAFOS. Aus dem Chemisch-Pharmazeutischen Laboratorium Ravensburg

Die Menge der von der Preßhefe gebildeten Lipide kann durch Züchtungsbedingungen wesentlich beeinflußt werden. Entsprechende Versuche für die Hefesterine wurden von verschiedenen Autoren¹⁾ angestellt. Weniger geklärt ist die Abhängigkeit der Phosphatid-Ausbeute von den Züchtungsbedingungen. Diese Zusammenhänge werden näher untersucht, wobei wir uns auf die Abhängigkeit der einzelnen Lipide von den dargebotenen Stick- stoffgaben beschränken. Unter Lipiden verstehen wir Hefekomponenten, die in Methanol-Benzol 1:4 löslich sind, Neutralfett, Phosphatide und Unseifbares (Sterine).

Analysenmethodik

Um die Lipide aus der Hefe quantitativ extrahieren zu könn- en, muß das Zellmaterial weitgehend aufgeschlossen werden. Verschiedene Verfahren sind bekannt²⁾. Wir wählten die Autoly- se, wobei wir von den in der Literatur³⁾ empfohlenen Agenzien dem Toluol⁴⁾ den Vorzug gaben. Vorsicht ist geboten, da u. U. durch in der Hefe vorhandene Enzyme Spaltung des Neutral- fettes und evtl. der Phosphatide erfolgen kann; auch Eiweiß wird abgebaut und gibt zu Komplikationen Anlaß.

Um die Phosphatide als solche freizulegen, wird eine Metha- nol-Behandlung angeschlossen, bei der die lockere Verbindung der Lipoproteide gespalten wird. Bei der folgenden erschöpfen- den Extraktion mit Methanol-Benzol 1:4 können größere Mengen N-haltiger Produkte mitgelöst werden. Z. B. ergab eine *Kjel- dahl*-Bestimmung als Gehalt der „Gesamt-Lipide“ 7,64% N, während 0,11% N dem vorhandenen, aus dem P-Gehalt berech-

neten Phosphatid entsprochen hätte. Es muß daher stets eine gleichzeitige Bestimmung der einzelnen Bestandteile erfolgen.

Die „Gesamtlipide“ werden mit einer 7proz. methyl- alkoholischen Kalilauge verseift, das Methanol abdestilliert und der Rückstand nach Ansäuern mit Schwefelsäure in Äther auf- genommen. Im Äther sind das Unverseifbare und die Fettsäuren, in der sauren Lösung bleiben die Glycerinphosphorsäure und die N-haltigen Verbindungen. Die Fettsäuren können aus dem Äther mit Natronlauge vom Unverseifbaren getrennt werden. Es er- geben sich:

- Fraktion 1: Die Fettsäuren
- Fraktion 2: Das Unverseifbare
- Fraktion 3: Die P- und N-haltige wäßrige Lösung.

Fraktion 1

Die alkalische Seifenlösung wird nach Ansäuern mit H₂SO₄ ausgeäthert und der Rückstand nach Trocknung im Vakuum bei 50° gewogen⁵⁾. Die gewogenen Fettsäuren entstammen sowohl dem Neutralfett als auch den Phosphatiden. Um das Neutralfett berechnen zu können, muß man die in den Phosphatiden enthal- tenen Fettsäuren mengenmäßig kennen und abziehen. Kennt man dann den Umrechnungsfaktor Fettsäuren: Neutralfett, so ist die Berechnung gegeben.

Fraktion 2

Der von den Fettsäuren befreite Äther enthält das Unverseif- bare, wie Sterine und Kohlenwasserstoffe. Zur Sterin-Bestim- mung wurde die *Liebermann-Burchardsche* Reaktion⁶⁾ im Puf- rich-Stufenphotometer benutzt. Aus der Extinktion läßt sich bei

*) Prof. Dr. F. Reinartz, jetzt Karlsruhe, Techn. Hochschule.

¹⁾ Heiduschka u. Lindner, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 181, 15 [1929]; Bills, Massengale u. Prickett, J. biol. Chemistry 87, 259 [1930]; Halden, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 225, 249 [1934]; Sobotka, Halden u. Bilger, ebenda 234, 1 [1935]; Bilger, Halden, Mayer-Pitsch u. Pestemer, Mh. Chem. 70, 259 [1937]; International Yeast Company Ltd., E. P. 396206 vom 10. 6. 1932, Ausg. 24. 8. 1933; Gschwind-Féle, Szesz-, Elestó-, Likör-Es Rum-Gyar Reszvenytársaság, Budapest, D.R.P. 720007 Kl. 6a vom 25. 4. 1939 Ausg. 3. 7. 1942; Castille u. Ruppel; Bull. Acad. Roy. Méd. Belgique (5) 13, 48 [1933]; Smedley-Maclean, E.P. 295757 vom 23. 5. 1927 Ausg. 13. 9. 1928.

²⁾ Dirr u. v. Soden, Biochem. Z. 312, 263 [1942]; Lynen, Liebig's Ann. Chem. 539, 1 [1939]; Ges. chem. Ind. Basel, Oe. P. 117621 vom 8. 4. 1929 Ausg. 10. 5. 1930, Zus. zu Oe. P. 112425; D.R.P. 549110 Kl. 120 Gr. 25 vom 17. 6. 1927 Ausg. 23. 4. 1932; Standard Brands Inc. Dover, U.S.P. 1941097 vom 26. 12. 1933; Hoffmann-La Roche u. Co. A.G. Basel, D.R.P. 553915 Kl. 120 vom 1. 9. 1928, Ausg. 2. 7. 1932.

³⁾ I.G.-Farbenindustrie A.G. Frankfurt a. Main, D.R.P. 520853 Kl. 120 vom 3. 1. 1928 Ausg. 16. 3. 1931.

⁴⁾ Bilger, Halden u. Zacherl, Mikrochem. 15 (n. F. 9), 119 [1934].

⁵⁾ Täufel, Thaler u. Schreyegg, Z. Unters. Lebensmittel 72, 394 [1936].

⁶⁾ Heiduschka u. Lindner, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 181, 15 [1929]; Bilger, Halden u. Zacherl, Mikrochem. 15, (n. F. 9), 119 [1934].