



TECHNISCHE UNIVERSITÄT  
BERGAKADEMIE FREIBERG

Die Ressourcenuniversität. Seit 1765.

**Löslichkeitsgleichgewichte  
basischer Magnesiumchlorid- und Magnesiumsulfat-Hydrate  
in wässrigen Lösungen bei 25 °C bis 120 °C**

Der Fakultät für Chemie und Physik  
der Technischen Universität Bergakademie Freiberg  
genehmigte

**DISSERTATION**

zur Erlangung des akademischen Grades  
Doctor rerum naturalium  
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt

von Diplom-Naturwissenschaftlerin Melanie Pannach (geb. Oestreich)  
geboren am 04.06.1985 in Frankenberg

Gutachter: Prof. Dr. Wolfgang Voigt, Freiberg  
Prof. Dr. Horst Geckeis, Karlsruhe

Tag der Verleihung: 11.02.2019

<b>1</b>	<b>Einleitung .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen zu Löslichkeitsgleichgewichten .....</b>	<b>3</b>
2.1	Begrifflichkeit und Thermodynamik .....	3
2.1.1	Aktivitätskoeffizientenmodell nach PITZER.....	6
2.2	Experimentelle Bestimmung in wässrigen Systemen .....	9
2.2.1	Analytische Methode.....	10
2.2.2	Synthetische Methoden.....	10
2.3	Graphische Darstellung.....	12
2.3.1	Zweistoff-Systeme .....	13
2.3.2	Dreistoff-Systeme .....	14
2.3.3	Vierstoff-Systeme.....	15
2.3.4	Fünfstoff-Systeme.....	19
<b>3</b>	<b>Stand der Literatur zu den Systemen .....</b>	<b>20</b>
3.1	Löslichkeitsgleichgewichte in den Randsystemen .....	20
3.1.1	Das System $Mg(OH)_2-H_2O$ .....	20
3.1.2	Das System $MgCl_2-H_2O$ .....	22
3.1.3	Das System $MgSO_4-H_2O$ .....	23
3.1.4	Das System $NaCl-MgCl_2-H_2O$ .....	25
3.2	Die basischen chloridischen Systeme $Mg(OH)_2-MgCl_2-H_2O$ und $Na^+$ , $Mg^{2+} / Cl^-$ , $OH^- // H_2O$ .....	26
3.2.1	Löslichkeitsdaten im System $Mg(OH)_2-MgCl_2-H_2O$ .....	28
3.2.2	Löslichkeitsdaten im System $Na^+$ , $Mg^{2+} / Cl^-$ , $OH^- // H_2O$ .....	32
3.2.3	Löslichkeitskonstanten .....	34
3.2.4	Kristallstrukturen der festen Phasen.....	37
3.3	Das System $Mg(OH)_2-MgSO_4-H_2O$ .....	40
3.3.1	Löslichkeitsdaten .....	40
3.3.2	Kristallstrukturen der festen Phasen.....	44
3.4	Reaktivität von $MgO$ in $MgX$ -Lösungen ( $X = 2Cl^-$ bzw. $SO_4^{2-}$ ).....	46
<b>4</b>	<b>Eigene Untersuchungen und Diskussion.....</b>	<b>49</b>
4.1	Methodik .....	49
4.2	Reaktivität von $MgO$ in $MgCl_2$ -Lösungen.....	51
4.3	Löslichkeitsgleichgewichte im System $Mg(OH)_2-MgCl_2-H_2O$ .....	54

4.3.1	Isotherme bei 25 °C .....	54
4.3.2	Isotherme bei 40 °C .....	61
4.3.3	Isotherme bei 60 °C .....	63
4.3.4	Isotherme bei 80 °C .....	64
4.3.5	Isotherme bei 100 °C .....	66
4.3.6	Isotherme bei 120 °C .....	69
4.3.7	Zusammenfassende Diskussion .....	72
4.3.8	Protonenkonzentrationen der Gleichgewichtslösungen bei 25 °C bis 60 °C .....	75
4.4	Löslichkeitsgleichgewichte im quaternären System Na <sup>+</sup> , Mg <sup>2+</sup> / Cl <sup>-</sup> , OH <sup>-</sup> // H <sub>2</sub> O bei 25 °C und NaCl-Sättigung .....	78
4.4.1	25 °C-Isotherme.....	78
4.4.2	Protonenkonzentrationen der Gleichgewichtslösungen.....	84
4.5	Zusammenfassende Diskussion der Löslichkeitsgleichgewichte in den basischen chloridischen Systemen bei 25 °C.....	85
4.6	Löslichkeitsgleichgewichte im System Mg(OH) <sub>2</sub> -MgSO <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> O.....	88
4.6.1	Isotherme bei 25 °C .....	88
4.6.2	Isotherme bei 40 °C .....	90
4.6.3	Isotherme bei 60 °C .....	93
4.6.4	Isothermen bei 80 °C, 100 °C und 120 °C.....	95
4.6.5	Charakterisierung der 3-1-8-Phase im Vergleich zur 5-1-2-Phase.....	98
4.6.6	Zusammenfassende Diskussion .....	103
<b>5</b>	<b>Thermodynamische Modellierung der Löslichkeitsgleichgewichte .....</b>	<b>105</b>
5.1	Bisheriger Kenntnisstand .....	105
5.2	Parametrisierung zur Beschreibung der Hydroxidionen-Gleichgewichtskonzentrationen.....	111
5.2.1	Ternäres System Mg(OH) <sub>2</sub> -MgCl <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O (25 °C bis 60 °C).....	112
5.2.2	Quaternäres System Na <sup>+</sup> , Mg <sup>2+</sup> / Cl <sup>-</sup> , OH <sup>-</sup> // H <sub>2</sub> O bei 25 °C.....	118
5.2.3	Ternäres System Mg(OH) <sub>2</sub> -MgSO <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> O (25 °C bis 60 °C) .....	120
5.3	Polytherme Beschreibung der Gleichgewichte .....	123
<b>6</b>	<b>Experimentelle Details.....</b>	<b>133</b>
6.1	Ausgangsstoffe .....	133
6.2	Reaktivitätsbestimmung der verwendeten Magnesiumoxide .....	134
6.3	Ansätze zur Bestimmung der Löslichkeitsgleichgewichte im System Mg(OH) <sub>2</sub> -MgX-H <sub>2</sub> O (A = 2Cl <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ) bei 25 °C bis 60 °C.....	134

6.3.1	Ansätze aus klaren, OH <sup>-</sup> -übersättigten MgX-Lösungen (X = 2Cl <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ) .....	135
6.3.2	Suspensionsansätze .....	136
6.4	Ansätze zur Bestimmung der Löslichkeitsgleichgewichte im System Mg(OH) <sub>2</sub> -MgX-H <sub>2</sub> O (X = 2Cl <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ) bei 80 °C bis 120 °C .....	138
6.4.1	Versuchsapparatur und Ansätze .....	138
6.5	Löslichkeitsgleichgewichte im System Na <sup>+</sup> , Mg <sup>2+</sup> / Cl <sup>-</sup> , OH <sup>-</sup> // H <sub>2</sub> O bei 25 °C .....	144
6.6	Reinigung und Trocknung der Bodenkörper .....	146
6.7	Lösungsanalysen .....	146
6.8	Nachweis kolloider Lösungsbestandteile .....	150
6.9	Festkörperanalysen .....	151
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>152</b>
<b>8</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>155</b>
	<b>Anhang A – Pulverdiffraktogramme .....</b>	<b>163</b>
	<b>Anhang B – Thermodynamische Modellierung .....</b>	<b>167</b>
	<b>Anhang C – cif-Datei der 3-1-8-Phase .....</b>	<b>177</b>
	<b>Versicherung .....</b>	<b>178</b>
	<b>Danksagung .....</b>	<b>179</b>

**Mineral-/Festphasenbezeichnungen**

Formel	(Mineral)-Name / Bezeichnung	Molmasse [g/mol]
MgO	Periklas	40,304
Mg(OH) <sub>2</sub>	Brucit	58,319
NaCl	Halit	58,443
MgCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	Bischofit	203,301
MgCl <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O	Magnesiumchlorid-Tetrahydrat	167,271
MgCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	Magnesiumchlorid-Dihydrat	131,241
MgSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	Epsomit (Bittersalz)	246,476
MgSO <sub>4</sub> · 6H <sub>2</sub> O	Hexahydrat	228,461
MgSO <sub>4</sub> · 5H <sub>2</sub> O	Pentahydrat	210,446
MgSO <sub>4</sub> · 4H <sub>2</sub> O	Starkeyit	192,431
MgSO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O	Kieserit	138,386
3Mg(OH) <sub>2</sub> · MgCl <sub>2</sub> · 8H <sub>2</sub> O = Mg <sub>2</sub> Cl(OH) <sub>3</sub> · 4 H <sub>2</sub> O	3-1-8-Phase (Korshunovskit)	414,288
5Mg(OH) <sub>2</sub> · MgCl <sub>2</sub> · 8H <sub>2</sub> O = Mg <sub>3</sub> Cl(OH) <sub>5</sub> · 4 H <sub>2</sub> O	5-1-8-Phase	530,926
9Mg(OH) <sub>2</sub> · MgCl <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O = Mg <sub>5</sub> Cl(OH) <sub>9</sub> · 2 H <sub>2</sub> O	9-1-4-Phase	692,142
2Mg(OH) <sub>2</sub> · MgCl <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O = Mg <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> (OH) <sub>4</sub> · 4 H <sub>2</sub> O	2-1-4-Phase	283,909
2Mg(OH) <sub>2</sub> · MgCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O = Mg <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> (OH) <sub>4</sub> · 2 H <sub>2</sub> O	2-1-2-Phase	247,879
3Mg(OH) <sub>2</sub> · MgCl <sub>2</sub> = Mg <sub>2</sub> Cl(OH) <sub>3</sub>	3-1-0-Phase	270,168
3Mg(OH) <sub>2</sub> · MgSO <sub>4</sub> · 8H <sub>2</sub> O = Mg <sub>4</sub> (OH) <sub>6</sub> SO <sub>4</sub> · 8 H <sub>2</sub> O	3-1-8-Phase	439,448
5Mg(OH) <sub>2</sub> · MgSO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O = Mg <sub>6</sub> (OH) <sub>10</sub> SO <sub>4</sub> · 2 H <sub>2</sub> O	5-1-2-Phase	447,996

**Symbolverzeichnis**

Symbol	Name	Einheit
$A_\phi, A_\gamma$	DEBYE-HÜCKEL-Konstanten	$\sqrt{(\text{kg/mol})}$
$A_m$	molare Oberfläche	m <sup>2</sup>
$a_i$	Ionenaktivität	-
$c$	Konzentration (Molarität)	mol/L Lösung
$d_w$	Dichte des Wassers	g/cm <sup>3</sup>
$e$	Elementarladung ( $e = 1,60217653 \cdot 10^{-19}$ )	C
$G^{ex}$	GIBBS-Exzessenthalpie	J
$\Delta_R G$	molare GIBBS'sche Standardreaktionsenthalpie	J/mol
$I_m$	Ionenstärke	mol/(kg H <sub>2</sub> O)
$K_S$	Löslichkeitskonstante	-
$k_B$	BOLTZMANN-Konstante ( $k_B = 1,3806505 \cdot 10^{-23}$ )	J/K
$M$	Molare Masse	g/mol
$m$	Molalität	mol/(kg H <sub>2</sub> O)
$mmolal$	Millimolal	10 <sup>-3</sup> mol/(kg H <sub>2</sub> O)
$n$	Stoffmenge	mol
$p$	Druck	kPa
$R$	Gaskonstante, universelle ( $R = 8,3145$ )	J/(mol·K)
$T$	Temperatur	°C, K

Mineral-/Festphasenbezeichnungen und Symbolverzeichnis

---

Symbol	Name	Einheit
$t$	Zeit	min, s
$U$	elektrische Spannung (Potentialdifferenz)	V, mV
$V$	Volumen	mL
$w$	Masse	g
$z_i$	Ionenladung	-
$\alpha$	geometrischer Faktor (abhängig von Kristallform)	-
$\beta^{(0)}_{MX}, \beta^{(1)}_{MX}, \beta^{(2)}_{MX}, C^{\varphi}_{MX}$	Binärparameter (PITZER-Parameter)	-
$\gamma_i$	Ionenaktivitätskoeffizient	-
$\gamma$	Oberflächenspannung	kg/s <sup>2</sup>
$\epsilon$	Vakuum-Dielektrizitätskonstante ( $\epsilon = 8,854187817 \cdot 10^{-12}$ )	C <sup>2</sup> /(Jm)
$\theta_{ij}$	Mischungsparameter (PITZER-Parameter)	-
$\lambda_{ij}$	Virialkoeffizient (PITZER-Gleichung)	-
$\mu_{ijk}$	Virialkoeffizient (PITZER-Gleichung)	-
$\nu$	Stöchiometrischer Koeffizient	-
$\rho$	Dichte	g/cm <sup>3</sup>
$\varphi$	osmotischer Koeffizient	-
$\psi_{ijk}$	Mischungsparameter (PITZER-Parameter)	-

## 1 Einleitung

Basische Magnesiumsalz-Hydrate, insbesondere die Chloride, stellen die Bindemittelphasen des Magnesiabaustoffes (auch Sorelbaustoff genannt) dar. Dieser Baustoff wird seit über 100 Jahren zur Herstellung von Fußböden, sogenannter Steinholzfußboden im Wohnungsbau der früheren Jahrzehnte sowie auch heute noch in öffentlichen Gebäuden oder für hochbelastbare Industriefußböden eingesetzt. Darüber hinaus wird dieser zur Herstellung von Schleifsteinen oder Wandbauplatten (Xylolith- oder Sokalit-Platten) verwendet. Für Anwendungen im Außenbereich ist der Baustoff aufgrund seiner Unbeständigkeit gegenüber Wasser und hoher Luftfeuchte nicht geeignet.

Eine besondere Anwendung findet der Baustoff aufgrund seiner empirisch bekannten Beständigkeit gegenüber Salz bzw. salzhaltigen Lösungen. Er wird daher zur Errichtung geotechnischer Barrieren (Strecken- und Schachtverschlüsse sowie als Verfüllmaterial) in tiefen geologischen Formationen des Salinars eingesetzt und dient so der Sicherheitsverwahrung von Grubengebäuden, die als Untertagedeponien für toxische und/oder radioaktive Abfälle genutzt werden. Insbesondere im Rahmen der Konzipierung von HAW-Endlagern (high active waste, hochradioaktive Abfälle) für die Standortoption Salzgestein sind an den Baustoff definierte Anforderungen gestellt. Davon ist eine Forderung die Nachweisführung zur Langzeitbeständigkeit gegenüber potentieller Zutrittslösung. Vor diesem Hintergrund ordnen sich die Untersuchungen in dieser Arbeit ein.

Im Sorelbaustoff bilden die basischen Magnesiumchlorid-Hydrate  $3 \text{ Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$  (3-1-8-Phase) und  $5 \text{ Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$  (5-1-8-Phase) je nach Baustoffrezeptur die Bindemittelphasen. Für die Bewertung der Langzeitbeständigkeit von Baustoffen ist zu betrachten, ob die Bindemittelphase(n) im Gleichgewicht mit einer möglichen Zutrittslösung steht (stehen), deren Zusammensetzung sich je nach Mineralogie des anstehenden Salzgebirges einstellt. Geeignete Salzformationen für entsprechende Einlagerungsbereiche stellt Steinsalz dar, weshalb bei potentiellen Zutrittslösungen von einer gesättigten NaCl-Lösung auszugehen ist. Jedoch ist in Steinsalzformationen (wie z.B. in den salinaren Abfolgen des Zechsteins) auch immer ein gewisser, und auch lokationsbedingter Anteil an Kalisalzen (z.B. Polyhalit, Kieserit, Carnallit u.a.) enthalten. Eine NaCl-gesättigte Zutrittslösung wird daher auch immer einen gewissen Magnesiumionen- und Sulfationen-Gehalt aufweisen. Das Grundsystem, in welchem sich die Bindemittelphasen des Sorelbaustoffs in Gegenwart von Lösung bilden und existieren, stellt das ternäre System  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  dar. Für dieses System existiert in der Literatur jedoch noch kein geschlossenes Datenbild zu Bildungs- und Existenzbedingungen (insbesondere auch temperaturabhängig). Vereinzelt, nicht immer in sich konsistente Löslichkeitsdaten sind bei Temperaturen von 20 °C, 25 °C, 40 °C, 50 °C,

100 °C und 120 °C neben Löslichkeitskonstanten für die 3-1-8- und 5-1-8-Phase bei 25 °C vorhanden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden systematische Untersuchungen zur Bestimmung der Löslichkeitsisothermen der basischen Magnesiumchlorid-Hydrate im ternären System  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  bei 25 °C, 40 °C, 60 °C, 80 °C, 100 °C und 120 °C durchgeführt.

Mit Untersuchungen im quaternären System  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  /  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^-$  //  $\text{H}_2\text{O}$  bei 25 °C wurden die Daten auf gesättigte NaCl-Lösungen erweitert.

Dabei wurden auch die Löslichkeitskonstanten abgeleitet, die zur Überprüfung der in der Literatur vorhandenen Daten bzw. zu deren Erweiterung dienen.

Mit Blick auf die Frage nach dem Einfluss von Sulfat-haltigen Lösungen auf die Beständigkeit des Magnesiabaustoffes wurden für das ternäre System  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  auch erstmals die Löslichkeitsisothermen bei 25 °C, 40 °C, 60 °C, 80 °C, 100 °C und 120 °C bestimmt. Die Literatur enthält dazu bisher einzelne, nicht konsistente Datensätze bei 20 °C, 50 °C und 100 °C. Im Rahmen dieser Untersuchungen wurden auch die auftretenden basischen Magnesiumsulfat-Hydrate im Detail festkörperanalytisch charakterisiert.

Zur Beurteilung und Nachweisführung der Langzeitbeständigkeit des Sorelbaustoffs in Gegenwart potentieller Zutrittslösung werden in der Regel thermodynamische Modellrechnungen herangezogen, die auf experimentellen Daten, wie Löslichkeitsdaten, basieren. Über solche Modellrechnungen (Aktivitätskoeffizientenmodell nach PITZER [Pitz 1991]) können Löslichkeitsgleichgewichte in einfachen bis hin zu komplexen Lösungs-Feststoff-Systemen berechnet werden.

Aufgrund der bisher fehlenden experimentellen Löslichkeitsdaten schon im ternären Grundsystem  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  ist eine Berechnung der thermodynamisch stabilen Existenzbereiche der Sorelphasen in Abhängigkeit vor der Lösungszusammensetzung und Temperatur bisher nur unzureichend bzw. gar nicht möglich. Es wurden daher auf Grundlage der im Rahmen der Arbeit experimentell zu bestimmenden Löslichkeitsdaten in den beiden ternären Systemen  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  und  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  und dem quaternären System  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  /  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^-$  //  $\text{H}_2\text{O}$  die entsprechenden Modellparameter im PITZER-Modell angepasst bzw. erweitert, um zuverlässig die Löslichkeitsgleichgewichte des Sorelbaustoffs in salinaren Lösungen berechnen zu können.

## 2 Grundlagen zu Löslichkeitsgleichgewichten

### 2.1 Begrifflichkeit und Thermodynamik

Nach der IUPAC-Definition [Gams 2008] wird unter der Löslichkeit eines Stoffes die analytische Zusammensetzung einer gesättigten Lösung angegeben, ausgedrückt durch den Anteil dieses Stoffes in einem bestimmten Lösungsmittel. Die Löslichkeit kann als Konzentration, Molalität, Molenbruch oder Molverhältnis angegeben werden.

Der Begriff der Löslichkeit wurde von STEIGER ET AL. [Steig 2018] präzisiert. Demnach wird im Falle der Dissoziation von Feststoffen die Löslichkeit durch die Konzentrationen aller Komponenten der gelösten Festphase ausgedrückt. Die Löslichkeit eines Stoffes ist dabei vom chemischen und strukturellen Zustand der Festphase abhängig.

Unter Anwendung des klassischen thermodynamischen Ansatzes (Gl. [2-1]) wird der Gleichgewichtszustand durch ein Minimum der GIBBS-Enthalpie  $G$  ausgedrückt.

$$G = \sum_i n_i \mu_i \quad [2-1]$$

$n_i$  und  $\mu_i$  sind die Stoffmenge und das chemische Potential einer Spezies  $i$ , welche in mehr als einer Phase (Phasenregel siehe Kap. 2.3) vorkommen kann. Im Falle eines Gleichgewichtes liegt für die Spezies  $i$  in jeder Phase das gleiche chemische Potential vor. Wenn die Zusammensetzung einer Phase veränderlich ist, so ist das chemische Potential nach Gleichung [2-2] von der Aktivität  $a_i$  der Spezies  $i$  abhängig.

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i \quad [2-2]$$

Hier ist  $\mu_i^\circ$  der Standardzustand des chemischen Potentials und damit unabhängig von der Zusammensetzung. Betrachtet man eine reine feste Phase ( $\mu_{i,s} = \mu_{i,s}^\circ$ ) in einem Feststoff-Lösungs-System, dann ist das Löslichkeitsgleichgewicht definiert nach:

$$\mu_{i,s}^\circ = \mu_{i,l}^\circ + RT \ln a_i \quad [2-3]$$

und die Indizes s bzw. l beziehen sich auf den festen bzw. flüssigen Zustand.

Für ein Salz als Feststoff, welches aus dem Kation M, dem Anion X und Wasser zusammengesetzt ist, wird unter Anwendung der Molalität  $m$  die Aktivität  $a_{MXW}$  (besser: Aktivitätsprodukt) folgendermaßen definiert:

$$a_{MXW} = (m_M \gamma_M)^{\nu_M} \cdot (m_X \gamma_X)^{\nu_X} \cdot a_W^{\nu_0} \quad [2-4]$$

mit  $\nu_M$ ,  $\nu_X$  bzw.  $\nu_0$  als stöchiometrische Koeffizienten von M, X bzw. Wasser,  $\gamma_M$  bzw.  $\gamma_X$  als Aktivitätskoeffizienten von M bzw. X und  $a_W$  als Wasseraktivität. Wenn der Feststoff MX in

seiner gesättigten Lösung  $m_{\text{sätt}}$  vorliegt, dann ergibt sich aus der Kombination von Gleichung [2-3] und [2-4] das thermodynamische Löslichkeitsprodukt  $K_{S,i}$  des Feststoffes  $i$ :

$$-\frac{\Delta\mu_i^\circ}{RT} = \ln K_{S,i} = \nu_M \ln(m_M \cdot \gamma_M)_{\text{sätt}} + \nu_X \ln(m_X \cdot \gamma_X)_{\text{sätt}} + \nu_0 \ln(a_W)_{\text{sätt}} \quad [2-5]$$

Grundsätzlich wird zwischen einem globalen und einem (oder mehreren) lokalen Minimum (Minima) der GIBBS-Enthalpie unterschieden. Punkt B in Abbildung 2-1 repräsentiert als globales Minimum das thermodynamisch stabile Löslichkeitsgleichgewicht und Punkt D im lokalen Minimum ein metastabiles Gleichgewicht. Alle Lösungskonzentrationen, die von der Sättigungskonzentration an Punkt B abweichen, sind nicht dem stabilen Gleichgewichtszustand zuzuordnen. Die Punkte A und C stellen beispielsweise eine untersättigte Lösung bzw. übersättigte Lösung dar.

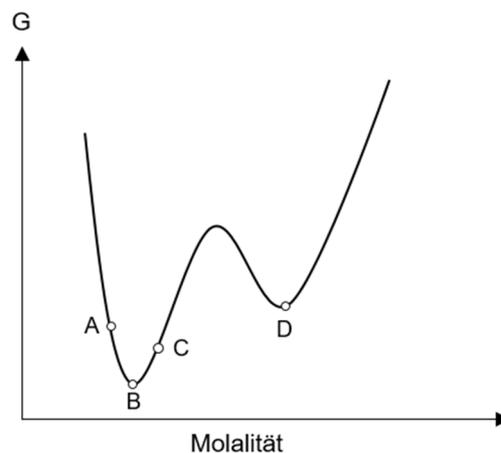


Abbildung 2-1: Stabile und metastabile Löslichkeitsgleichgewichte nach [Stein 2018]:  
 Punkt B... globales Minimum der GIBBS-Enthalpie;  
 Punkt D... lokales Minimum der GIBBS-Enthalpie;  
 Punkt A... untersättigte Lösung; Punkt C... übersättigte Lösung.

Da die GIBBS-Enthalpie  $G$  eines Systems nicht direkt bestimmt werden kann, erfolgt dessen Ermittlung kombinatorisch aus einem Aktivitätskoeffizientenmodell (z.B. nach PITZER siehe Kap. 2.1.1) und experimentellen Löslichkeitsbestimmungen (siehe Kap. 2.2). Nach STEIGER ET AL. [Stein 2018] gelten die experimentellen Ergebnisse als zuverlässig, wenn die aufgelösten Komponenten analytisch sehr genau, zeit- und wegunabhängig bestimmt wurden. Die Wegunabhängigkeit wird dann erfüllt, wenn aus der Übersättigung und Untersättigung die gleiche Ionenkonzentration der Lösung vorliegt (vgl. Abb. 2-2a). Beim Weg aus der Übersättigung findet ein Abbau hoher (übersättigter) Ionenkonzentration in der Lösung durch Bildung und/oder Umwandlung eines Bodenkörpers statt. Im Falle einer untersättigten Lösung erfolgt der Aufbau der stabilen Gleichgewichtskonzentration in der Lösung durch teilweises Auflösen eines Bodenkörpers. Bei diesem muss es sich um die thermodynamisch stabile

Phase im entsprechenden Lösungskonzentrationsbereich handeln, es darf keine metastabile Phase sein – in dem Fall würde es sich um den „Weg“ aus der Übersättigung handeln.

In Abbildung 2-2b stimmen die Ionenkonzentrationen der übersättigten und untersättigten Lösungen auch nach langen Zeiten nicht überein und der wirkliche Löslichkeitswert ist ungewiss. Nach STEIGER ET AL. [Stei 2018] kann dies verursacht werden durch eine sehr langsame Auflöse- und Kristallisationskinetik beim Annähern an die Gleichgewichtslage. Weiterhin wird die Löslichkeit von Defekten in der Gitterstruktur beeinflusst, und im Fall sehr kleiner Kristallite auch von unterschiedlichen Morphologien und der Ostwald'schen Reifung. Die Abhängigkeit der Löslichkeit (bzw. der Löslichkeitskonstante  $K_S$ ) von der Partikelgröße  $d$  ist nach GAMSJÄGER ET AL. [Gams 2003] in den Gleichungen [2-6] und [2-7] formuliert. Demnach weisen sehr feine Partikel eine höhere Löslichkeit auf im Vergleich zu größeren Kristalliten der gleichen Substanz. Unter „fein“ sind im Allgemeinen Partikelgrößen unter einem  $\mu\text{m}$  zu verstehen.

$$\log K_{S(A)} = \log K_{S(A \rightarrow 0)} + \frac{2\gamma A_m}{3(\ln 10)RT} \quad \begin{array}{l} A_m \dots \text{molare Oberfläche} \\ \gamma \dots \text{Oberflächenspannung} \\ R \dots \text{universelle Gaskonstante} \\ T \dots \text{Temperatur} \end{array} \quad [2-6]$$

mit  $A_m = \frac{M\alpha}{\rho d}$   $M \dots \text{Molare Masse}$   
 $\rho \dots \text{Dichte}$   
 $\alpha \dots \text{geometrischer Faktor (abhängig von der Kristallform)}$  [2-7]

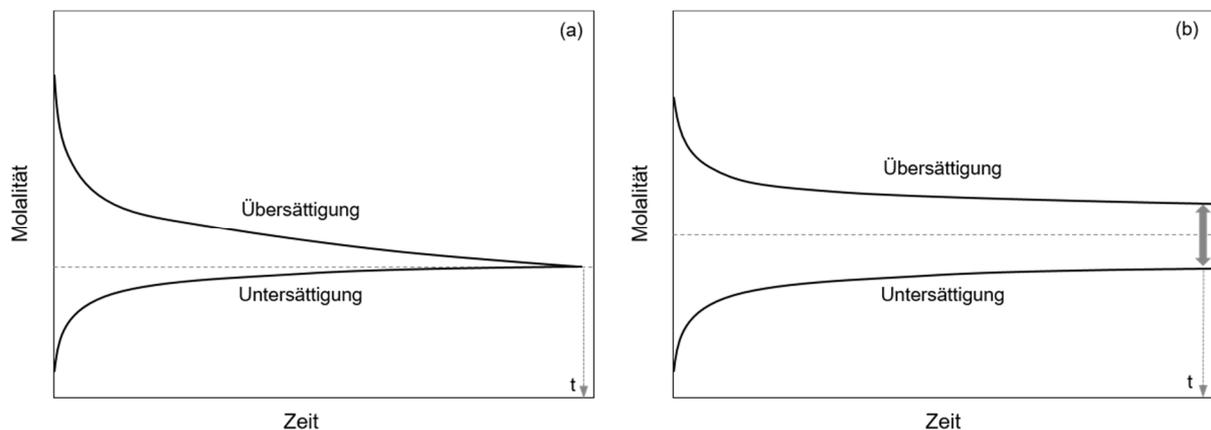


Abbildung 2-2: (a) Gleichgewicht nach der Zeit  $t$  erreicht; (b) Konzentrationen aus Übersättigung und Untersättigung haben das Gleichgewicht nach der Zeit  $t$  nicht erreicht; nach [Stei 2018].

### 2.1.1 Aktivitätskoeffizientenmodell nach PITZER

In den 1970er Jahren wurde das Aktivitätskoeffizientenmodell von K. S. PITZER ([Pitz 1973a], [Pitz 1973b]) erarbeitet und in der Folge stetig weiterentwickelt [Pitz 1991]. Das PITZER-Modell ist im Bereich verdünnter Lösungen bis hin zu hohen Ionenstärken ( $I_m \approx 6$ ) einfacher und gemischt-elektrolytischer Lösungen anwendbar [Luck 2001].

Ausgangspunkt ist eine Reihenentwicklung für die GIBBS-Exzessenthalpie  $G^{ex}$  in der Form:

$$\frac{G^{ex}}{w_W \cdot RT} = \underbrace{f(I_m)}_{\text{1. Term}} + \underbrace{\sum_i \sum_j \lambda_{ij} m_i m_j}_{\text{2. Term}} (I_m) + \underbrace{\sum_i \sum_j \sum_k \mu_{ijk} m_i m_j m_k}_{\text{3. Term}} (I_m) \quad [2-8]$$

mit  $w_W$  als Masse des Lösungsmittels Wasser in kg;  $R$  als universelle Gaskonstante und  $T$  als Temperatur. Der erste Term  $f(I_m)$  ist ein DEBYE-HÜCKEL-Ansatz und beschreibt die weitreichenden Wechselwirkungen. Additiv werden zum DEBYE-HÜCKEL-Term die Virialkoeffizienten  $\lambda_{ij}$  und  $\mu_{ijk}$  für kurzreichweitige Wechselwirkungskräfte der verschiedenen Lösungsspezies ( $m_i, m_j, m_k$  als Molalität der Lösungsspezies) ergänzt in Form von Term zwei und drei [Pitz 1991].

Die molale Ionenstärke  $I_m$  ist durch Gleichung [2-9] definiert:

$$I_m = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2 \quad [2-9]$$

Der Zusammenhang zwischen der GIBBS-Exzessenthalpie  $G^{ex}$ , dem osmotischen Koeffizienten  $\Phi$  und Aktivitätskoeffizient  $\gamma_i$  wird durch Gleichung [2-10] beschrieben:

$$\frac{G^{ex}}{w_W} = RT \sum_i m_i (1 - \Phi + \ln \gamma_i) \quad [2-10]$$

In gemischten Elektrolytlösungen ergeben sich der osmotische Koeffizient und der Aktivitätskoeffizient für das Kation M bzw. das Anion X durch Differentiation von Gleichung [2-8] nach den Molzahlen der Spezies, woraus die Gleichungen [2-11] bis [2-13] resultieren:

$$\begin{aligned} (\Phi - 1) = & \left( \frac{2}{\sum_i m_i} \right) \left[ -\frac{A_\Phi I_m^{\frac{3}{2}}}{(1 + b\sqrt{I_m})} + \sum_c \sum_a m_c m_a (B_{ca}^\Phi + ZC_{ca}) \right. \\ & + \sum_{c < c'} \sum_{c'} m_c m_{c'} \left( \Phi_{cc'}^\Phi + \sum_a m_a \Psi_{cc'a} \right) \\ & \left. + \sum_{a < a'} \sum_{a'} m_a m_{a'} \left( \Phi_{aa'}^\Phi + \sum_c m_c \Psi_{caa'} \right) \right] \quad [2-11] \end{aligned}$$

$$\ln \gamma_M = z_M^2 F + \sum_a m_a (2B_{Ma} + ZC_{Ma}) + \sum_c m_c \left( 2\Phi_{Mc} + \sum_a m_a \Psi_{Mca} \right) + \sum_{a < a'} \sum m_a m_{a'} \Psi_{Maa'} + z_M \sum_c \sum_a m_c m_a C_{ca} \quad [2-12]$$

$$\ln \gamma_X = z_X^2 F + \sum_c m_c (2B_{cX} + ZC_{cX}) + \sum_a m_a \left( 2\Phi_{Xa} + \sum_c m_c \Psi_{cXa} \right) + \sum_{c < c'} \sum m_c m_{c'} \Psi_{cc'X} + |z_X| \sum_c \sum_a m_c m_a C_{ca} \quad [2-13]$$

In den Gleichungen [2-11] bis [2-13] verwendete Indices  $c, c'$  bzw.  $a, a'$  kennzeichnen Kationen bzw. Anionen im Allgemeinen. Der Summationsindex  $c$  bzw.  $a$  beschreibt die Addition über alle Kationen bzw. Anionen. Der Index  $c < c'$  bzw.  $a < a'$  bezeichnet die Summe aller unterscheidbarer ungleichartiger Kationen bzw. Anionen. Die allgemeinen Formulierungen der Virialkoeffizienten  $\lambda_{ij}$  und  $\mu_{ijk}$  sind in den Gleichungen [2-11] bis [2-13] durch die experimentell zugänglichen Größen  $B, C, \Phi$  und  $\Psi$  ersetzt.

Die in den Gleichungen [2-12] und [2-13] auftretende Größe  $F$  beschreibt eine Funktion aus dem DEBYE-HÜCKEL-Term und nachfolgenden Termen entsprechend der Gleichung:

$$F = -A_\phi \left[ \frac{\sqrt{I_m}}{(1 + b\sqrt{I_m})} + \frac{2}{b} \ln(1 + b\sqrt{I_m}) \right] + \sum_c \sum_a m_c m_a B'_{ca} + \sum_{c < c'} \sum m_c m_{c'} \Phi'_{cc'} + \sum_{a < a'} \sum m_a m_{a'} \Phi'_{aa'} \quad [2-14]$$

$B'$  und  $\Phi'$  ergeben sich aus der Ableitung von  $B$  und  $\Phi$  nach der Ionenstärke  $I_m$ . Der erste Term der Gleichung mit  $b = 1,2$  und  $A_\phi$  den DEBYE-HÜCKEL-Parameter

$$A_\phi = \frac{1}{3} \left( \frac{2\pi N_o d_w}{1000} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{e^2}{\epsilon k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \quad [2-15]$$

stellt den nur von der Ionenstärke abhängigen langreichweitigen Wechselwirkungsterm dar.

Der Virialkoeffizient  $B_{MX}^\phi$  schreibt die kurzreichweitigen Wechselwirkungen zweier gelöster Spezies und ist abhängig von der Ionenstärke  $I_m$ :

$$B_{MX}^\phi = \beta_{MX}^{(0)} + \beta_{MX}^{(1)} e^{-\alpha_1 \sqrt{I_m}} + \beta_{MX}^{(2)} e^{-\alpha_2 \sqrt{I_m}} \quad [2-16]$$

$$B_{MX} = \beta_{MX}^{(0)} + \beta_{MX}^{(1)} g(\alpha_a \sqrt{I_m}) + \beta_{MX}^{(2)} g(\alpha_2 \sqrt{I_m}) \quad [2-17]$$

bzw. für die 1. Ableitung nach der Ionenstärke:

$$1B'_{MX} = \frac{[\beta_{MX}^{(1)} g'(\alpha_1 \sqrt{I_m}) + \beta_{MX}^{(2)} g'(\alpha_2 \sqrt{I_m})]}{I_m} \quad [2-18]$$

Die in den Gleichungen [2-17] und [2-18] enthaltenen Größen  $g$  bzw.  $g'$  werden nach Gleichung [2-19] bzw. [2-20] berechnet:

$$g(x) = \frac{2[1 - (1+x)e^{-x}]}{x^2} \quad [2-19]$$

$$g'(x) = -\frac{2\left[1 - \left(1+x + \frac{x^2}{2}\right)e^{-x}\right]}{x^2} \quad [2-20]$$

mit  $x = \alpha\sqrt{I_m}$ . Für jedes Salz sind die Parameter  $\beta_{MX}^{(0)}$ ,  $\beta_{MX}^{(1)}$  und  $\beta_{MX}^{(2)}$  spezifisch. Die Werte für  $\alpha_1$  bzw.  $\alpha_2$  wurden empirisch gefunden und konstant gesetzt [Pitz 1991]. Wechselwirkungen zwischen gelösten Spezies von 1-1, 1-2, 2-1, 3-1 und 4-1 Elektrolyten werden ausreichend von den Binärparametern  $\beta_{MX}^{(0)}$  und  $\beta_{MX}^{(1)}$  beschrieben. Für Elektrolyte, die einwertige Ionen enthalten, nimmt  $\alpha_1$  den Wert 2 ein. Für Wechselwirkungen zwischen höherwertigen Ionen werden  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  auf 1,4 bzw. 12 gesetzt [Pitz 1991] und der Term mit  $\beta_{MX}^{(2)}$  ergänzt.

Der Virialkoeffizient  $C_{MX}$  beschreibt kurzreichweitige, Wechselwirkungen unter Beteiligung zweier unterschiedlicher Ionen (Kation-Kation-Anion oder Kation-Anion-Anion) und tritt bereits in binären Lösungen auf. Im Bereich von Lösungskonzentrationen  $m \leq 2$  mol/kg H<sub>2</sub>O zeigt  $C_{MX}$  kaum Einfluss [Luck 2001]. Zu beachten ist die Formulierung als  $C_{MX}$  und  $C_{MX}^\Phi$  mit der Umrechnung nach Gleichung [2-21]:

$$C_{MX} = \frac{C_{MX}^\Phi}{2\sqrt{|z_M z_X|}} \quad [2-21]$$

Die Konzentrationsabhängigkeit von  $C_{MX}$  in Gleichung [2-11] wird durch den Parameter  $Z$  gegeben:

$$Z = \sum_i m_i |z_i| \quad [2-22]$$

Insgesamt stehen die vier Binärparameter  $\beta_{MX}^{(0)}$ ,  $\beta_{MX}^{(1)}$ ,  $\beta_{MX}^{(2)}$  und  $C_{MX}^\Phi$  zur Beschreibung des Lösungszustandes des Salzes MX zur Verfügung, wobei aber auch die Temperatur- und Druckabhängigkeit der Parameter beachtet werden muss.

Zur vollständigen Beschreibung gemischter Elektrolytlösungen werden noch die Mischungsparameter  $\Phi_{ij}$  und  $\Psi_{ijk}$  benötigt.  $\Phi_{ij}$  berücksichtigt die Wechselwirkungen zwischen zwei verschiedenen Ionen  $i$  und  $j$  gleicher Ladungsart (Kation-Kation, Anion-Anion). Die vollständigen Formulierungen für  $\Phi_{ij}$  lauten:

$$\Phi_{ij}^\Phi = \theta_{ij} + {}^E\theta_{ij}(I_m) + I^E\theta'_{ij}(I_m) \quad [2-23]$$

$$\Phi_{ij} = \theta_{ij} + {}^E\theta_{ij}(I_m) \quad [2-24]$$

$$\Phi'_{ij} = {}^E\theta'_{ij}(I_m) \quad [2-25]$$

${}^E\theta_{ij}(I_m)$  und  ${}^E\theta'_{ij}(I_m)$  berücksichtigen die elektrostatischen, unsymmetrischen Mischungseffekte der Ionen  $i$  und  $j$  und sind abhängig von der Ionenstärke sowie den Eigenschaften des Lösungsmittels. Bei symmetrischen Mischungen tritt nur der Term  $\theta_{ij}$  auf. In guter Näherung ist  $\theta_{ij}$  in diesen Fällen unabhängig von der Ionenstärke und wird als Konstante bei gegebener Temperatur und Druck betrachtet.

Der Parameter  $\Psi_{ijk}$  beschreibt Wechselwirkungen zwischen drei unterschiedlichen Lösungsspezies (Ionen oder Moleküle).

Werte für die Binärparameter ( $\beta_{MX}^{(0)}$ ,  $\beta_{MX}^{(1)}$ ,  $\beta_{MX}^{(2)}$ ,  $C_{MX}^\Phi$ ) und Mischungsparameter ( $\theta_{ij}$ ,  $\Psi_{ijk}$ ) werden aus Messungen der Aktivitätskoeffizienten oder osmotischen Koeffizienten ungesättigter reiner oder gemischter Elektrolytlösungen abgeleitet. Aus Löslichkeitsbestimmungen können ebenfalls Aktivitätsdaten gewonnen werden. Dies setzt die Kenntnis der thermodynamischen Löslichkeitskonstante der auftretenden Festphase voraus.

## 2.2 Experimentelle Bestimmung in wässrigen Systemen

Generell wird zwischen direkter und indirekter Bestimmung von Löslichkeiten unterschieden [Cohe 2003]. Bei der direkten Methode erfolgen Analysen von Fest- und Flüssigphase eines im Gleichgewicht befindlichen Systems (auch bezeichnet als analytische Methode). Bei der indirekten Methode wird eine Lösung vorgegebener Zusammensetzung synthetisiert (synthetische Methode) und in einem geschlossenen System die Änderung einer Eigenschaft (z.B. elektrische Leitfähigkeit, Dampfdruck, Elektromotorische Kraft = EMK etc.) in Abhängigkeit eines Parameters (Temperatur, Druck) gemessen. Die Bildung einer neuen Phase wird dann durch Auftreten einer Unstetigkeit (Knick, Plateau) der gemessenen Eigenschaft angezeigt. Die analytischen und synthetischen Methoden zur Bestimmung von Löslichkeiten können diskontinuierlich (statische Methode) oder kontinuierlich (dynamische Methode) durchgeführt werden. Bei den statischen Methoden erfolgt die Löslichkeitsbestimmung, wenn der Gleichgewichtszustand erreicht ist und z.B. Zusammensetzung, Temperatur und Druck konstant sind. Dynamische Methoden zeichnen sich dadurch aus, dass eine Variable  $\xi$  des Systems (z.B. Temperatur, Druck, Volumen des zugeführten Reaktanten, ...) kontinuierlich oder schrittweise verändert wird. Dabei kommt es zur Änderung eines anderen Parameters  $E$  als Funktion von  $\xi$ . Hierbei besteht die Gefahr, dass die Gleichgewichtseinstellung der Geschwindigkeit der Änderung der Parameter nicht schnell genug folgen kann.

### 2.2.1 Analytische Methode

Die unter isotherm-isobaren Bedingungen eingestellten Gleichgewichte werden beprobt (z.B. Filtration, Dekantieren) und chemisch analysiert. Dabei kann die Zusammensetzung der gesättigten Flüssigphase (auch Mutterlösung genannt) mittels nasschemischer Analyse, Ionenchromatographie, Atomspektroskopie oder vergleichbaren Methoden bestimmt werden. Der getrocknete Bodenkörper wird mittels Röntgenpulverdiffraktometrie, Infrarotspektroskopie oder Ramanspektroskopie identifiziert. Im Allgemeinen kann die feste Phase nicht vollständig von der anhaftenden Mutterlösung befreit werden. Die exakte Zusammensetzung kann aus den chemischen Analysen der lösungsbehafteten festen Phase und der Lösung nach der SCHREINEMAKERS'schen Restmethode [Schr 1893] ermittelt werden. Letztere beruht darauf, dass die Zusammensetzung des lösungsbehafteten Bodenkörpers eine Linearkombination aus der Zusammensetzung der Gleichgewichtslösung und der des lösungsfreien (reinen) Bodenkörpers ist. Graphisch ergibt dies Geraden, die sich im Punkt der Zusammensetzung des reinen Bodenkörpers schneiden müssen. Die Zusammensetzung des Bodenkörpers kann dementsprechend umso exakter angegeben werden, je näher die Bodenkörperanalysen am Schnittpunkt liegen, d.h. je weniger Lösung der Bodenkörper enthält.

### 2.2.2 Synthetische Methoden

Bei den synthetischen Methoden finden keine chemischen Analysen statt. Vielmehr wird hier eine Eigenschaft  $E$  (wie z.B. Temperatur, Zusammensetzung, Volumen, Dampfdruck, pH-Wert, Brechungsindex, ect.) einer bekannten Ausgangszusammensetzung bestimmt. Anschließend wird ein Gleichgewichtsparameter  $\xi$  (z.B. Temperatur, Druck, Zusammensetzung) variiert und die Veränderung von  $E$  gegen  $\xi$  aufgetragen (Abb. 2-3). Im Falle eines Bodenkörperwechsels weist der Graph  $E = f(\xi)$  einen Knickpunkt auf. Ist die Varianz  $V$  eines Systems Null, ist die Eigenschaft  $E$  konstant.

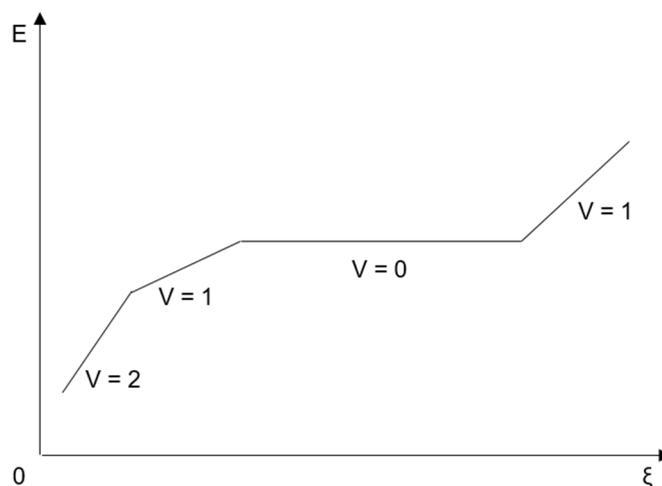


Abbildung 2-3: Variation einer Eigenschaft  $P$  in einem System als Funktion des Gleichgewichtsparameters  $\xi$  ( $V$  = Varianz des Systems; nach [Cohé 2003]).

Nachfolgend wird die Anwendung synthetischer Methoden am Beispiel isothermer, isobarer Löslichkeitsbestimmungen näher erläutert. Der Parameter  $\xi$  stellt eine Zusammensetzungsvariable dar.

Ausgangspunkt ist eine bestimmte Menge einer gesättigten Lösung mit bekannter Zusammensetzung und einem Überschuss an Bodenkörper. Nach schrittweiser Zugabe weiterer Mengen des Lösungsmittels (= Gleichgewichtsparameter  $\xi$ ) wird die Einstellung des Gleichgewichtes abgewartet und anschließend die Eigenschaft  $E$  in Abhängigkeit von der Lösungszusammensetzung erneut bestimmt.

Beispielhaft für binäre Systeme ist in Abbildung 2-4 (nach [Cohé 2003]) im System  $\text{CoBr}_2\text{-H}_2\text{O}$  die Abhängigkeit des Dampfdruckes (als Eigenschaft  $E$ ) von der Lösungszusammensetzung dargestellt. Für die betrachteten isothermen Bereiche ( $16,5\text{ °C}$  bzw.  $53,5\text{ °C}$ ) sind die jeweiligen Dampfdruckverläufe im rechten Diagramm aufgetragen. Die Punkte  $L_1$  und  $L_2$  bilden die Schnittpunkte mit der Liquidus-Linie. Der Dampfdruck ist im Bereich von 2-Phasen-Gebieten konstant und weist einen Sprung bei den Zusammensetzungen der Hydrate auf.

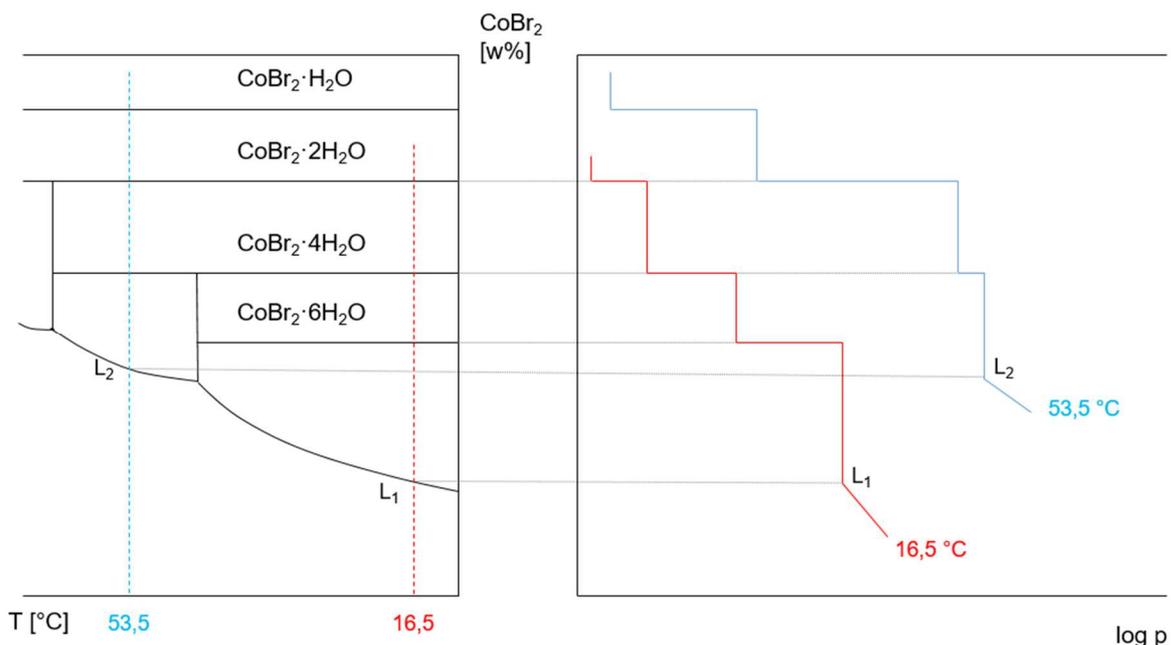


Abbildung 2-4: Synthetische Bestimmung der Löslichkeit eines binären System am Beispiel von  $\text{CoBr}_2\text{-H}_2\text{O}$  (nach [Cohé 2003]).

Die Anwendung auf einen isothermen Bereich eines ternären Systems  $\text{B-C-H}_2\text{O}$  ist in Abbildung 2-5 (nach [Cohé 2003]) gezeigt. Punkt D ist der darstellende Punkt eines Doppelsalzes aus den Komponenten B und C. Die Punkte  $M_1$  und  $M_2$  liegen auf der isothermen Liquidus-Linie von C.  $N_1$  und  $N_2$  befinden sich auf der Begrenzungslinie des 3-Phasenbereiches  $\text{C-D-H}_2\text{O}$  und  $O_1$  bzw.  $O_2$  auf der Konode CD.

In der rechten Darstellung ist der Verlauf des Dampfdruckes in Abhängigkeit vom Wassergehalt gezeigt. In Analogie zum binären System können anhand des Verlaufes der eingezeichneten unterschiedlichen Isoplethen (= Linien gleicher Verhältnisse der Zusammensetzung zwischen B und C) Rückschlüsse auf charakteristische Punkte und Bereiche im Phasendiagramm gezogen werden. An den Sättigungspunkten ist ein Knick zu erkennen. In einem 3-Phasen-Gebiet ist der Dampfdruck konstant und eine Stufe charakterisiert jene Konoden, die ein 3-Phasen-Gebiet begrenzen.

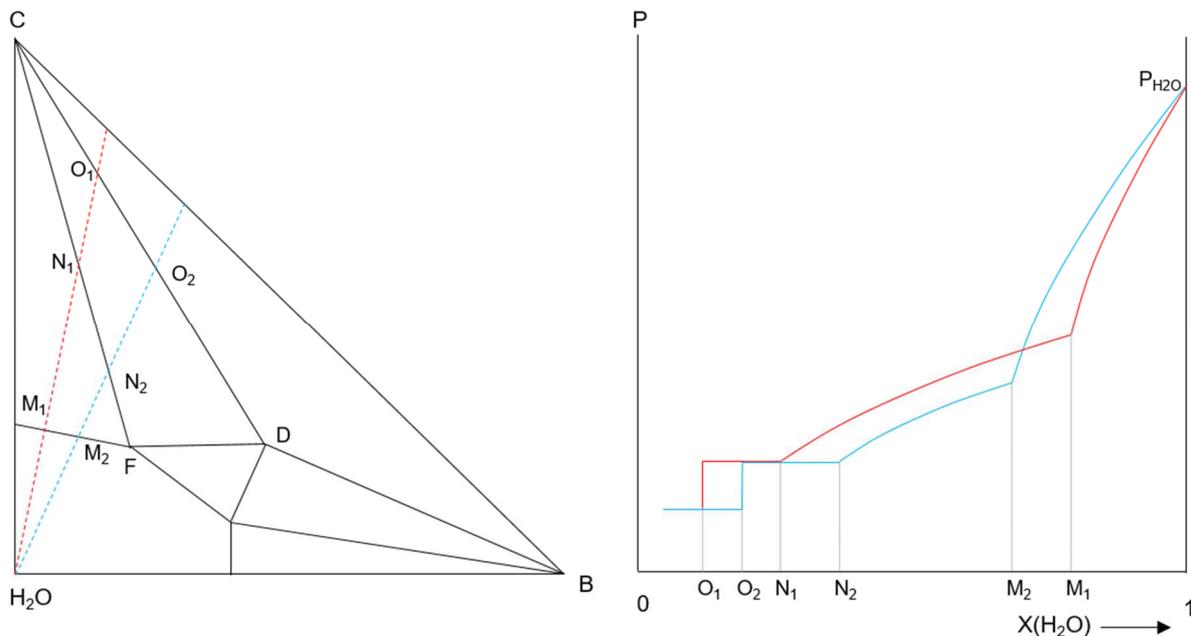


Abbildung 2-5: Synthetische Bestimmung der Löslichkeit eines ternären Systems (nach [Cohe 2003]).

Diese Vorgehensweise für ternäre Systeme kann auf höhere Systeme übertragen werden. Im Fall von quaternären Systemen wird das Phasendiagramm als JÄNECKE-Diagramm (Kap. 2.3.3) dargestellt und entsprechende Isoplethen werden untersucht.

### 2.3 Graphische Darstellung

Grundlage zum Verständnis graphischer Darstellungen von Löslichkeiten bildet die GIBBS'sche Phasenregel [Find 1958]. Diese beschreibt den Gleichgewichtszustand eines Systems durch die Beziehung zwischen der Anzahl darin koexistierender Phasen und Komponenten: Ein System, das aus C Komponenten besteht, kann nur dann in C+2 Phasen existieren, wenn die Temperatur, der Gesamtdruck des Systems und die Konzentration jeder Phase feste Werte haben. Dieser Zusammenhang wird entsprechend Gleichung [2-26] formuliert:

$$P + F = C + 2 \quad [2-26]$$

P bezeichnet die Anzahl der Phasen, F die Anzahl der Freiheitsgrade und C die Anzahl der Komponenten des Systems.

Die Phasenregel ermöglicht eine Vielzahl an denkbaren Variationen aus Anzahl von Komponenten, Phasen und Freiheitsgraden. Zur graphischen Veranschaulichung dieser Kombinationsmöglichkeiten werden Phasen- bzw. Zustandsdiagramme verwendet.

Die in dieser Arbeit betrachteten Löslichkeitsdiagramme sind eine Untergruppe dieser Darstellungen. Mit Hilfe von Löslichkeitsdiagrammen können Systeme beschrieben werden, in denen der Schmelzpunkt einer Komponente (hier Wasser) tiefer liegt als jene der weiteren Komponenten. Die Komponente Wasser liegt somit im flüssigen Zustand vor und kann als Lösungsmittel für die anderen Komponenten dienen.

Im Falle des ozeanischen Systems sind graphischen Darstellungen mindestens bis zum Fünfstoff-System (quinäres System)  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$  /  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$  //  $H_2O$  möglich.

### 2.3.1 Zweistoff-Systeme

Löslichkeitssysteme bestehen im einfachsten Fall aus zwei Komponenten – Lösungsmittel und zu lösender Feststoff (auch binäres System genannt). Die Summe der vorliegenden Phasen und Freiheitsgrade ist entsprechend der Phasenregel (Gl. [2-26]) vier. Kommt es nun zum vollständigen Auflösen des Feststoffes im Lösungsmittel, so liegen beide Komponenten in einer Phase vor und das System hat die maximale Anzahl von drei Freiheitsgraden erreicht. Folglich kann das System in diesem Zustand nur durch die Angabe von Temperatur, Druck und Konzentration der einzelnen Komponenten beschrieben werden. Für die graphische Darstellung aller möglichen Gleichgewichtsverhältnisse ist folglich die Angabe von drei Raumkoordinaten notwendig, wie in Abbildung 2-6 gezeigt ist.

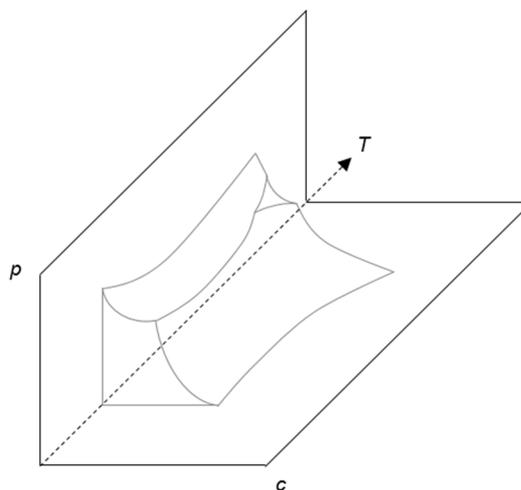


Abbildung 2-6:  $p$ ,  $T$ ,  $c$ -Diagramm eines Zweistoff-Systems nach [Find 1958].

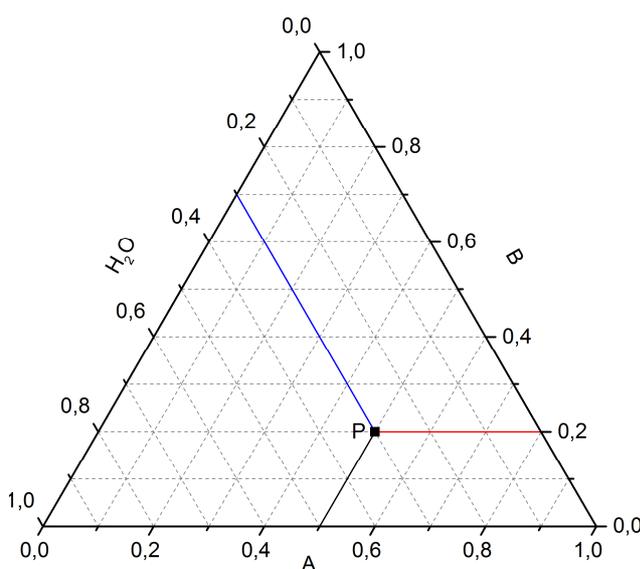
Für die Beschreibung der Löslichkeit eines Salzes in Wasser wird häufig die Veränderung von Temperatur und Konzentration der Komponenten betrachtet, sodass das einfachere zweidimensionale Temperatur-Konzentration-Diagramm (isobar) benutzt werden kann.

### 2.3.2 Dreistoff-Systeme

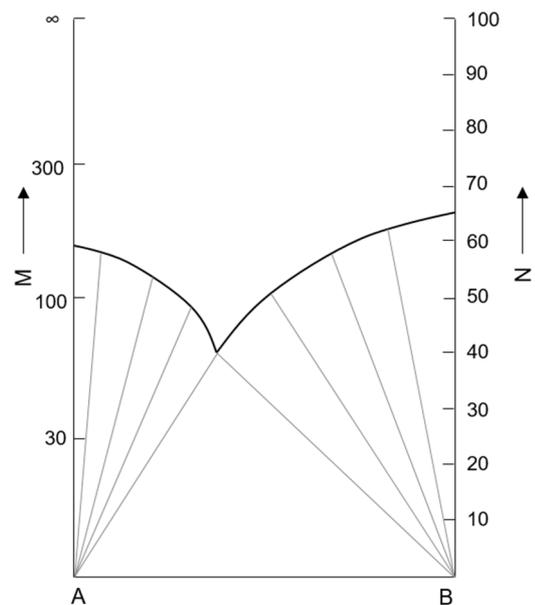
Für die vollständige Beschreibung eines Dreistoff-Systems (drei Komponenten) sind entsprechend der Phasenregel (Gl. [2-26]) vier Raumrichtungen notwendig. Im Fall der hier näher betrachteten Fest-Flüssig-Gleichgewichte kann die Druckänderung vernachlässigt werden, sodass in der Regel isobare Diagramme dargestellt sind. Die beiden unabhängigen Konzentrationsvariablen können in einem zweidimensionalen Koordinatensystem (Dreiecksdiagramm oder rechtwinkliges Koordinatensystem) dargestellt werden. Der Einfluss der Temperatur wird auf einer dritten Achse dargestellt, die senkrecht zur Ebene der Konzentrationsachsen hinzugefügt wird.

#### Darstellung im Dreiecksdiagramm

Die Darstellung der drei Komponenten in einem Dreiecksdiagramm nach ROOZEBOOM in Abbildung 2-7a (nach [Find 1958]) ist eine gebräuchliche Variante. Es wird ein gleichseitiges Dreieck angenommen, dessen Seitenlänge gleich 1 (oder 100 %) gesetzt wird. Auf jeder Dreiecksseite ist der Anteil der jeweiligen Komponente in Mol- oder Gewichtsprozent angegeben. Die Zusammensetzung eines Punktes P erhält man, indem der Abstand dieses Punktes von den drei Seiten parallel zu diesen bestimmt wird. Folglich ist der beispielhaft eingetragene Punkt P ein Gemisch aus 50 % A, 20 % B und 30 % Wasser.



a) Dreiecksdiagramm nach ROOZEBOOM



b) Rechtwinklige Koordinaten nach JÄNECKE

Abbildung 2-7: Darstellung eines Dreistoff-Systems (isothermes, isobares ternäres System) nach [Find 1958].

### Darstellung im rechtwinkligen Koordinatensystem

Im ternären System können isotherme Löslichkeitsdaten auch in einem rechtwinkligen Koordinatensystem dargestellt werden. Dabei sind auf den Achsen jeweils die Gramm oder Mol eines der beiden Salze aufgetragen, welche beide in einer gleichen und bestimmten Menge Wasser gelöst vorliegen. Die Wassermenge wird dabei auf 100 g oder 1000 g festgelegt. Ein entscheidender Nachteil dieser Darstellungsform ist allerdings, dass die Zusammensetzung hydratwasserfreier Salze nicht im Diagramm wiedergegeben werden kann. Ein solcher Punkt würde in unendlicher Entfernung vom Koordinatenursprung liegen und das Diagramm ist räumlich nicht begrenzt.

Die Möglichkeit einer räumlich begrenzten Darstellung bietet die Methode nach JÄNECKE [Jäne 1906] und ist schematisch in Abbildung 2-7b gezeigt. Bei dieser Methode wird die Summe der Salze A und B gleich 100 gesetzt und ihre Mengen  $x_A$  und  $(100-x)_B$  auf die Horizontalachse AB aufgetragen. Die Wassermenge  $M$ , in der 100 Teile Gesamtsalz enthalten sind, wird auf der linken Vertikalachse dargestellt. Der Wert  $M$  ist für reines Wasser unendlich. Das in der Lösung vorhandene Wasser wird somit besser durch die Zahl  $N$  ausgedrückt. Für den Zusammenhang zwischen  $N$  und  $M$  gilt:

$$N = \frac{(100 \cdot M)}{(100+M)} \quad [2-27]$$

Für reines Wasser ist ( $M = \infty$ ) ist  $N = 100$ . Statt des Wassergehaltes kann in Abbildung 2-7b auch die Temperatur aufgetragen werden, um Auswirkungen von Temperaturänderungen auf das System sichtbar zu machen.

### 2.3.3 Vierstoff-Systeme

Ein Vierstoff-System kann aus Wasser und drei Salzen gebildet werden, wobei die Salze ein gemeinsames Ion enthalten. Liegt die Einschränkung des gemeinsamen Ions nicht vor, bilden bereits Wasser und zwei Salze ein quaternäres System, da zwischen diesen Salzen eine reziproke Umsetzung möglich ist.

#### Wasser und drei Salze mit einem gemeinsamen Ion

Analog der Darstellung isothermer Verhältnisse eines ternären Systems in einem gleichseitigen Dreieck kann ein Vierstoff-System durch einen regulären Tetraeder der Kantenlänge 1 (bzw. 100 %) entsprechend Abbildung 2-8a dargestellt werden. Die reinen Komponenten A, B, C und Wasser werden von den vier Ecken des Tetraeders dargestellt. Somit sind Punkte auf den Kanten binären Systemen zuzuordnen, Punkte auf den Flächen ternären Systemen und Punkte im Raum des Tetraeders dem quaternären System. In Abbildung 2-8a gibt Punkt a die Zusammensetzung einer wässrigen Lösung der Komponente A wieder, die im Gleichgewicht mit der festen Phase A steht. Punkt d entspricht der

Zusammensetzung einer wässrigen Lösung im ternären System A-B-H<sub>2</sub>O, die mit den entsprechenden festen Phasen A und B im Gleichgewicht steht. Durch Punkt g wird eine quaternäre Lösung repräsentiert, die im Gleichgewicht mit drei festen Phasen A, B, und C steht. Um die Zusammensetzung von Punkt g zu erhalten, wird ausgehend von g eine Linie parallel zur Kante AB, AC oder AH<sub>2</sub>O gezogen, welche die Ebene BCH<sub>2</sub>O des Tetraeders schneidet. Die Länge dieser Linie ergibt den Anteil von A in der quaternären Lösung. In analoger Weise werden die Anteile von B und C ermittelt. Der Wasseranteil des Gemisches wird durch eine parallel zu AH<sub>2</sub>O, BH<sub>2</sub>O oder CH<sub>2</sub>O und die Ebene ABC schneidende Linie erhalten.

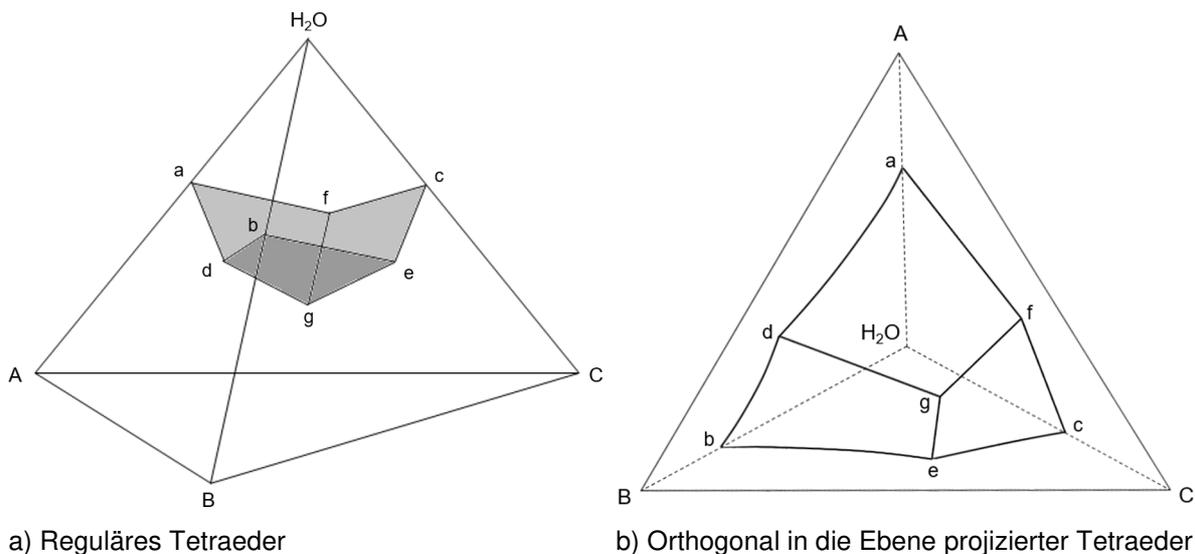


Abbildung 2-8: Darstellung eines Vierstoff-Systems aus Wasser und drei Salzen mit einem gemeinsamen Ion nach [Find 1958] (isotherm, isobar).

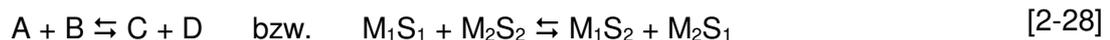
Die dreidimensionale Darstellung gibt isotherme Verhältnisse in einem quaternären System vollständig wieder. Für praktische Anwendungen ist allerdings eine zweidimensionale Darstellung vorteilhafter. Dazu werden die Kurven in Abbildung 2-8a senkrecht auf die Grundfläche des Tetraeders projiziert. Dessen Spitze (H<sub>2</sub>O) liegt dann im Mittelpunkt (H<sub>2</sub>O) des gleichseitigen Dreiecks ABC und die Kanten erscheinen als die drei Mittellinien (vgl. Abb. 2-8b). Beim Eintragen von Versuchsergebnissen in dieses ebene Diagramm ist zu beachten, dass die Projektion anstelle der eigentlichen Anteile der quaternären Lösung  $x\%$  A,  $y\%$  B,  $z\%$  C und  $w\%$  Wasser nur die jeweiligen Verhältnisse  $x'$ ,  $y'$  und  $z'$  der drei Komponenten A, B und C wiedergeben kann. Die Verhältnisse  $x'$ ,  $y'$  und  $z'$  errechnen sich durch Addition von  $w/3$  zum tatsächlichen Prozentwert  $x$ ,  $y$ , bzw.  $z$ . In einer alternativen Variante können  $x$ ,  $y$  und  $z$  direkt auf drei Achsen aufgetragen werden, wenn diese Achsen im Winkel von  $120^\circ$  zueinander liegen. Dazu wird  $x$  auf der Strecke Mittelpunkt-A abgemessen,  $y$  von diesem Punkt aus parallel zur Strecke Mittelpunkt-B und  $z$  vom letzterem Punkt aus parallel zu Mittelpunkt-C.

Nachteil der projizierten Darstellungsform ist, dass man ohne weitere dem Diagramm beigefügte Angaben zum Wassergehalt nicht die Zusammensetzung der einzelnen Punkte aus dem Diagramm rückwärts ablesen kann. Ausnahme hiervon sind Punkte, von denen bekannt ist, dass sie auf einer Seitenfläche des Tetraeders liegen und daher einem ternären System zugeordnet werden können.

Anstatt das räumliche Diagramm (Abb. 2-8a) orthogonal zu projizieren, kann auch eine perspektivische Projektion nach JÄNECKE erfolgen. Dabei wird der prozentuale Anteil jedes einzelnen Salzes an der Gesamtmenge der Salze ermittelt, die in einer gegebenen Menge Wasser gelöst vorliegen. Die erhaltenen Prozentwerte werden in ein gleichseitiges Dreieck eingetragen. Zur vollständigen Beschreibung der Zusammensetzung muss der Wassergehalt eines jeden Punktes graphisch auf einer Vertikalachse oder tabellarisch ergänzt werden.

### Reziproke Salzpaare

Reziproke Salzpaare sind Paare von Salzen, zwischen denen eine doppelte Umsetzung entsprechend dem folgenden Schema stattfindet:

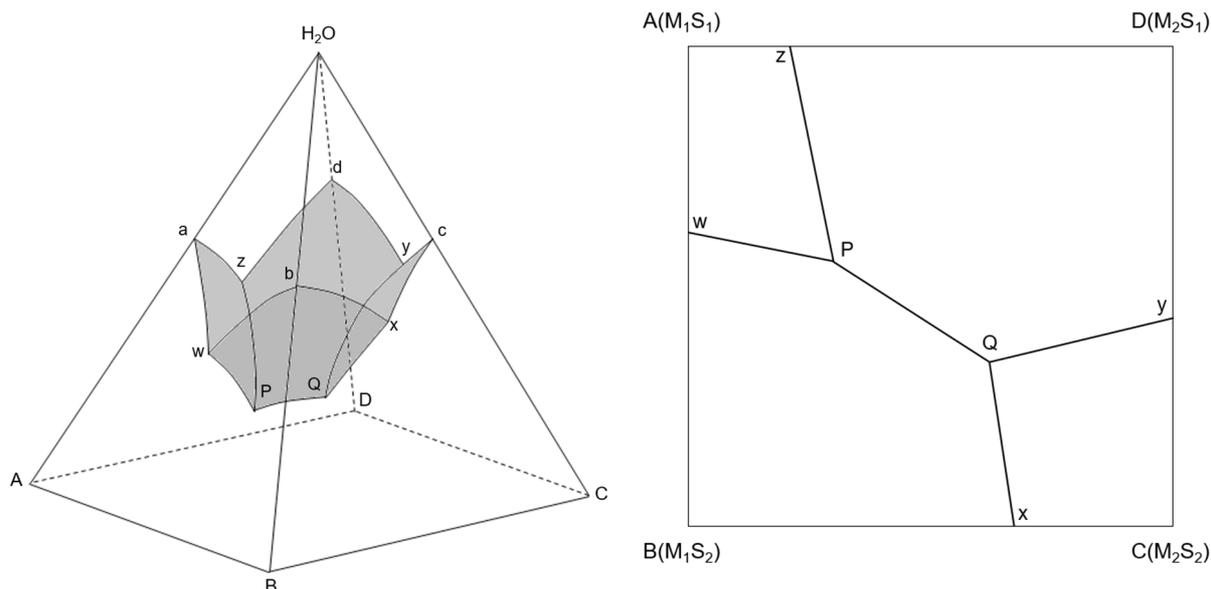


Entsprechend der Phasenregel (Gl. [2-26]) ist die Anzahl der Komponenten für ein reziprokes Salzpaar drei, da das vierte Salz aus den drei frei wählbaren Komponenten ausgedrückt werden kann. Wasser wird als weitere Komponente gewählt, um insgesamt ein Vierstoff-System zu erhalten.

Nach der ursprünglichen Methode von LÖWENHERZ [Löwe 1894] kann ein reziprokes Salzpaar durch eine reguläre vierseitige, nach unten offene Pyramide dargestellt werden. SCHREINEMAKERS [Schr 1909] passte diese Methode an, indem auf jeder der Kanten die Konzentration in Mol Salz je 100 Mol des gesamten Gemisches (einschließlich Wasser) aufgetragen wird. Die resultierende reguläre vierseitige Pyramide ist von endlicher Größe und deren Höhe ist gleich der halben Diagonalen der quadratischen Basis (Abb. 2-9a). Salze mit einem gemeinsamen Ion müssen auf benachbarten Achsen dargestellt werden.

Um eine Zusammensetzung von  $x$  Mol B,  $y$  Mol C und  $z$  Mol D je 100 Mol Gesamtgemisch darzustellen, werden auf den Kanten  $H_2OB$  und  $H_2OC$  die Strecken der Länge  $x$  und  $y$  abgetragen. Von diesen Endpunkten werden Parallelen zu den Achsen  $H_2OC$  und  $H_2OB$  gezogen und deren Schnittpunkt repräsentiert dann eine Lösung mit  $x$ B und  $y$ C. Von diesem Punkt aus wird anschließend eine Parallele zur Achse  $H_2OD$  gezogen, deren Länge  $z$  entspricht. Der so erreichte Punkt stellt die Lösung der oben angegebenen Zusammensetzung dar.

Für die Darstellung nach LÖWENHERZ/ SCHREINEMAKERS ist eine zu Abbildung 2-8b analoge orthogonale Projektion in die Ebene ABCD denkbar.



a) Darstellung nach SCHREINEMAKERS

b) Darstellung nach JÄNECKE und LE CHATELIER

Abbildung 2-9: Darstellung eines reziproken Salzpaars nach [Find 1958] (Isotherm, isobar).

JÄNECKE ([Jäne 1906], [Jäne 1911]) und LE CHATELIER [LeCh 1894] schlagen eine weitere, sehr verbreitete isotherme Darstellungsvariante vor. Hier wird die Zusammensetzung der Lösung in Form von Ionen (und nicht in Form von Salzen) angegeben. Für das Salzpaar  $M_1S_1 + M_2S_2$  und das reziproke Salzpaar  $M_1S_2 + M_2S_1$ , welche nach Gleichung [2-28] im Gleichgewicht vorliegen, kann die Zusammensetzung entsprechen dem Schema  $xM_1, (1-x)M_2, yS_1, (1-y)S_2$  und  $mH_2O$  dargestellt werden, worin  $x, y, (1-x)$  und  $(1-y)$  für die Stoffmenge der Ionen stehen, die in  $m$  Mol  $H_2O$  gelöst vorliegen. Folglich ist die Menge  $x$  der Molenbruch des Ions  $M_1$  in der Gesamtmenge aller Kationen  $M_1 + M_2$ ,  $y$  der Molenbruch des Ions  $S_1$  in der Gesamtmenge aller Anionen  $S_1 + S_2$  und  $m$  die Stoffmenge des Wassers je Mol gelösten Salzes. Diese Zahlenwerte werden in ein Prisma mit quadratischer Basis eingetragen. Die Grundfläche des Diagramms ist in Abbildung 2-9b dargestellt. Die vier Ecken stellen die reinen Salze dar und Salze mit einem gemeinsamen Ion besetzen benachbarte Ecken. Auf der  $x$ -Achse (Seite BC) wird das Verhältnis  $x:(1-x)$  der Kationen  $M_1$  und  $M_2$  aufgetragen; auf der  $y$ -Achse wird in gleicher Weise das Verhältnis  $y:(1-y)$  der Anionen  $S_1$  und  $S_2$  aufgetragen. Eine vertikale Raumachse im Koordinatenursprung gibt den Wassergehalt wieder. Im Allgemeinen findet das ebene quadratische Diagramm Anwendung, in dem die relativen Salz mengen zweidimensional dargestellt sind. Die Wassermenge wird nötigenfalls tabellarisch oder durch Zahleneinträge im Diagramm ergänzt.

Das JÄNECKE'sche Diagramm ist die perspektivische Projektion der LÖWENHERZ'schen regulären Pyramide mit der SCHREINEMAKERS'schen Methode zur Eintragung der Punkte.

### 2.3.4 Fünfstoff-Systeme

Die wässrigen Systeme mit fünf Salzkomponenten (quinäres System) sind in zwei Gruppen einzuteilen: Systeme aus Wasser und vier Salzen mit einem gemeinsamen Ion und Systeme, in denen reziproke Salzpaare vorkommen. Die erst genannten Systeme können in einem regulären Tetraeder dargestellt werden (Vgl. Abb. 2-8a). Auf den vier Ecken des Modells sind gesättigte Lösungen einer der vier Salzkomponenten aufgetragen und die Wasserkomponente ist gesondert anzugeben.

Wässrige quinäre Systeme mit reziproken Salzpaaren können aus Wasser, drei Kationen und zwei Anionen oder aus Wasser und zwei Kationen und drei Anionen bestehen. Zur Darstellung dieser Systeme ist nach [Jäne 1907] ein reguläres dreiseitiges Prisma vorteilhaft, dessen Basis ein gleichseitiges Dreieck ist und dessen drei Vertikalseiten Quadrate sind. In Abbildung 2-10 ist beispielhaft dieses räumliche Modell für ein System aus Wasser und drei Kationen (A, B, C) und zwei Anionen (X, Y) dargestellt. Auf den sechs Ecken sind wiederum gesättigte Lösungen der möglichen Salze aufgetragen, in der Art, dass jede der beiden Dreiecksflächen drei Salze mit einem gemeinsamen Ion enthält. Folglich stellen die drei quadratischen Flächen reziproke Salzpaare dar. Löslichkeitsdaten werden in Anteilen der Komponenten an der Menge des gesamten gelösten Salzes eingetragen. Die Eintragung einzelner Punkte erfolgt entsprechend der bereits beschriebenen Vorgehensweise für Dreiecksdiagramme (Vgl. Kap. 2.3.2) bzw. JÄNECKE-Quadrate (vgl. Kap. 2.3.3). Angaben zu den zugehörigen Wassergehalten sind gesondert zu machen.

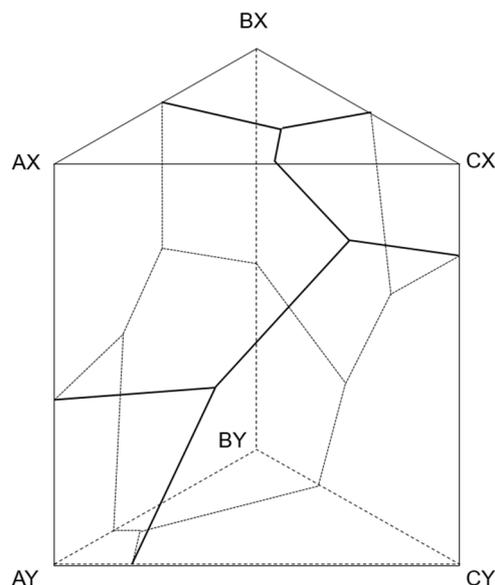


Abbildung 2-10: Darstellung eines Fünfstoff-Systems nach [Find 1958] (isotherm, isobar).

### 3 Stand der Literatur zu den Systemen

#### 3.1 Löslichkeitsgleichgewichte in den Randsystemen

Als Randsysteme der ternären Systeme  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  und  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  bzw. des quaternären Systems  $\text{Na}^+, \text{Mg}^{2+} / \text{Cl}^-, \text{OH}^- // \text{H}_2\text{O}$  sind die binären Systeme  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  und  $\text{MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  neben dem ternären System  $\text{NaCl-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  zu betrachten. Dabei stehen existierende Phasen und deren Löslichkeiten im Vordergrund.

##### 3.1.1 Das System $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-H}_2\text{O}$

Im binären System  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-H}_2\text{O}$  ist  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  (Mineral Brucit) die einzige auftretende Festphase im Temperaturbereich von 0 °C bis 200 °C. Nach LAMBERT ET AL. [Lamb 1992] stellen sich die Löslichkeitsgleichgewichte entsprechend [3-1] und [3-2] ein:



Die Einstellung des Gleichgewichts hängt dabei vom „physikalischen Zustand des  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ “ ab [Lamb 1992]. Erfolgt die Einstellung durch „Wässerung von  $\text{MgO}$ “, bildet sich angeblich eine amorphe Form, die als „aktives“ oder „labiles“  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  [Gjal 1925] bezeichnet wird. Durch Alterung des aktiven  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  wird das thermodynamisch stabile, im Vergleich schwerer lösliche und kristalline  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  erhalten („inaktives“ oder „stabiles“  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  [Gjal 1925]). Das Löseverhalten von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  zeigt Abbildung 3-1 anhand der in der Literatur zu findenden Löslichkeitsdaten. Mit steigender Temperatur nimmt die Löslichkeit von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  demnach ab. Im Detail zeigen die Daten bei 25 °C ± 5 °C eine vergleichsweise hohe Streuung. Ursachen für diese Streuung sind neben einem nicht wohl definiertem Ausgangsmaterial („labiles“  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  eingesetzt von [Remy 1924], [Busc 1927] und [Feit 1949], oder „stabiles“  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  verwendet von [Gjal 1925], [Trav 1929] und [Lamb 1982]) auch die analytische Bestimmung der Hydroxidionen-Lösungskonzentration (Säure-Titration u.a. [Busc 1927], konduktometrische Messungen u. a. [Remy 1924], [Gjal 1925]) [Lamb 1992]. Die Anwesenheit von Kohlenstoffdioxid in den Gleichgewichtslösungen führt ebenfalls zu einer Überbestimmung der  $\text{OH}^-$ -Lösungskonzentration, was eine weitere Ursache der streuenden Daten darstellt [Gjal 1925]. Von der IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) wurden alle in der Literatur verfügbaren Daten evaluiert. Die als repräsentativ befundenen wurden in Form gemittelter Werte in [Lamb 1992] zusammengefasst und sind in Abbildung 3-1 als schwarze Symbole wiedergegeben.

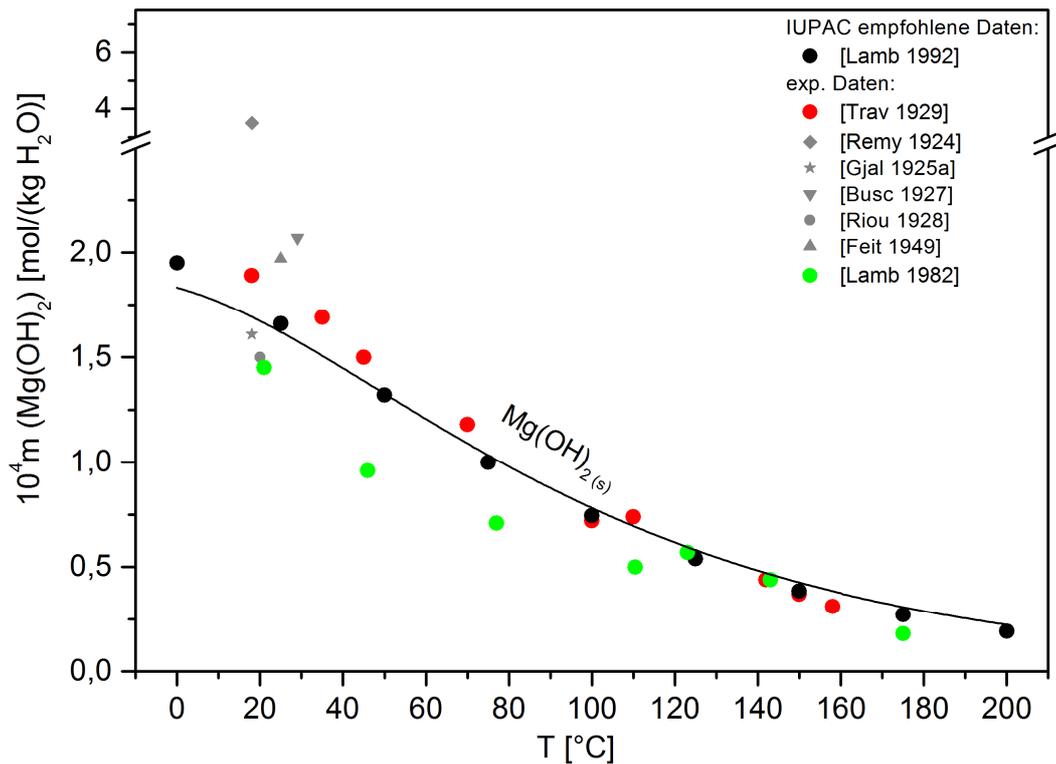


Abbildung 3-1: Löslichkeitsdaten für das System  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-H}_2\text{O}$  von  $0\text{ °C}$  bis  $200\text{ °C}$ ; Modellkurve berechnet mit [THEREDA] (THEREDA\_PIT\_CAPP\_r01.dat, Release 01).

Magnesiumhydroxid kristallisiert im trigonalen Kristallsystem (Raumgruppe  $P\bar{3}m1$  (164) [Kazi 2010]). Die Magnesiumionen werden dabei oktaedrisch von den Sauerstoff-Atomen der Hydroxid-Ionen koordiniert (Abb. 3-2). Die einzelnen  $\text{MgO}_6$ -Oktaeder sind kantenverknüpft und bilden Schichten entlang der  $ab$ -Ebene. Die Protonen befinden sich in Schichtzwischenräumen.

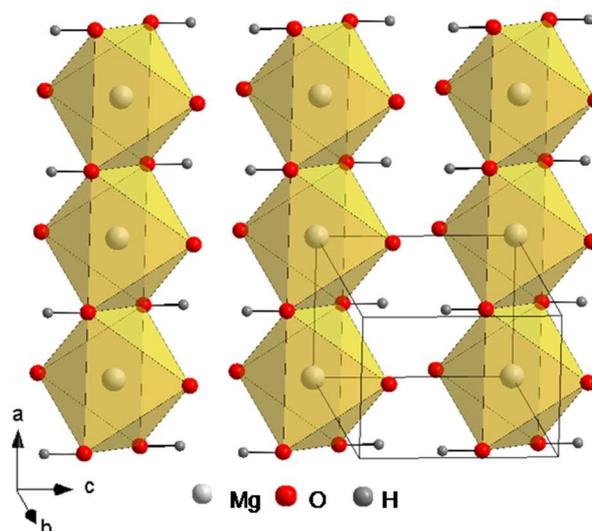


Abbildung 3-2: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Brucit,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  [Kazi 2010].

### 3.1.2 Das System $\text{MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$

Im binären Randsystem  $\text{MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  existieren drei Magnesiumchlorid-Hydrate im Temperaturbereich von 15 °C bis 200 °C, deren Löslichkeiten mit steigender Temperatur zunehmen (Abb. 3-3). Das Hexahydrat ( $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Bischofit) ist bis 117,2 °C die stabile Phase und wandelt sich oberhalb davon in das Tetrahydrat ( $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) um, welches ab 181,0 °C vom Magnesiumchlorid-Dihydrat ( $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) abgelöst wird [Diet 1959].

Der temperaturabhängige Löslichkeitsverlauf von  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  kann mit [THEREDA] (THEREDA\_PIT\_CAPP\_r01.dat, Release 01) berechnet werden, die niederen Salzhydrate  $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  sind nicht enthalten.

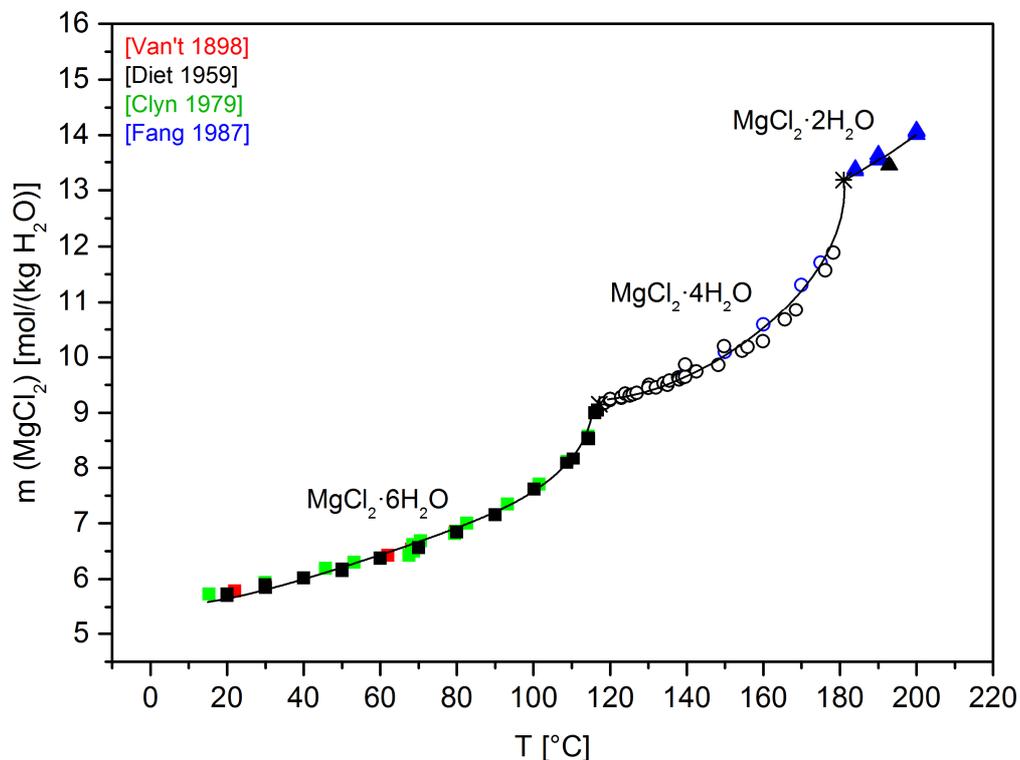


Abbildung 3-3: Löslichkeitsdiagramm für das System  $\text{MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  von 15 °C bis 200 °C; Modellkurve für  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  berechnet [THEREDA]; Trendlinien für  $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  händig ergänzt.

Für diese drei Hydratphasen sind die Kristallstrukturen mit der zuletzt in 2012 für das Tetrahydrat [Schm 2012] bestimmten nun vollständig bekannt. Bischofit,  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , kristallisiert im monoklinen Kristallsystem (Raumgruppe  $C2/m$  (12) [Agro 1985]) unter Ausbildung isolierter  $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6$ -Oktaeder. Chlorid-Ionen befinden sich auf nicht koordinierenden Positionen zwischen den Oktaedern (Abb. 3-4 links).

$\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  liegt im orthorhombischen Kristallsystem mit der Raumgruppe  $Pbcn$  (60) [Schm 2012] vor und besteht aus einzelnen  $\text{MgCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4$ -Oktaedereinheiten. Die Chlorid-Ionen befinden sich in *trans*-Position (Abb. 3-4 Mitte).

Magnesiumchlorid-Dihydrat,  $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , kristallisiert im monoklinen Kristallsystem der Raumgruppe  $C12/m1$  (12) [Sugi 2007a]. Die Struktur ist aus kantenverknüpften  $\text{MgCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ -Oktaedern entlang der  $c$ -Achse aufgebaut (Abb. 3-4 rechts).

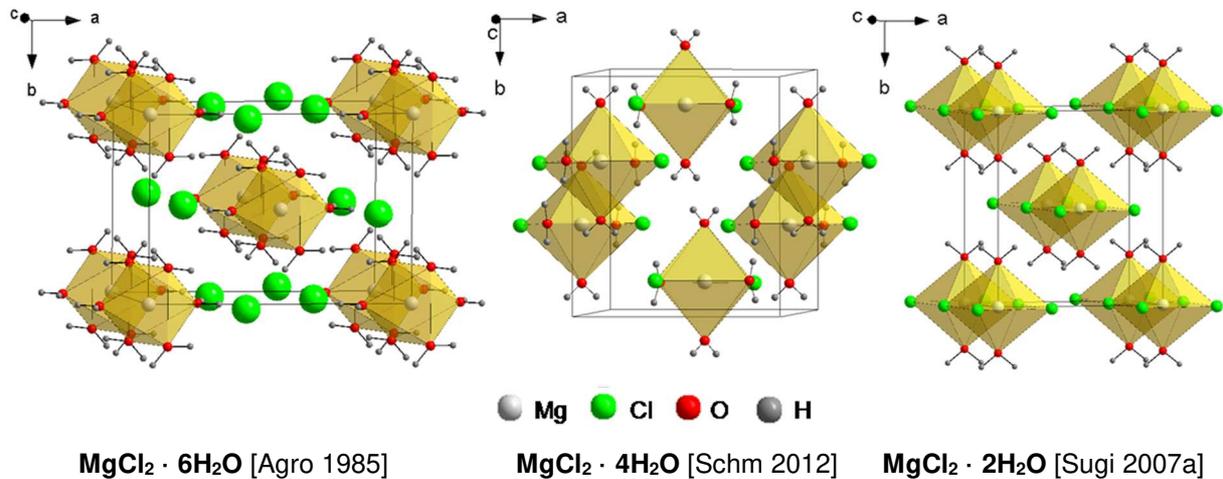


Abbildung 3-4: Ausschnitte aus den Kristallstrukturen der drei existierenden Hydratphasen im System  $\text{MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  zwischen 15 °C und 200 °C.

### 3.1.3 Das System $\text{MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$

Im Temperaturbereich von 15 °C bis 200 °C existieren fünf Hydratphasen (Abb. 3-5). Zwischen 15 °C und 45 °C liegt das Heptahydrat ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , Epsomit) als thermodynamisch stabiler Bodenkörper im Gleichgewicht mit der Lösung vor. Bis 70 °C bildet das Hexahydrat ( $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Hexahydrat) die stabile Phase. Die Löslichkeit beider Hydrate nimmt mit steigender Temperatur zu. Ab 70 °C sinkt die Löslichkeit mit dem Auftreten des Monohydrates ( $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , Kieserit). Das Löslichkeitsdiagramm in Abbildung 3-5 ist um die metastabil existierenden Hydratphasen  $\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Pentahydrat) und  $\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Starkeyit) ergänzt.

Der temperaturabhängige Löslichkeitsverlauf der im System stabil auftretenden Phasen ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) kann mit [THEREDA] (THEREDA\_PIT\_CAPP\_r01.dat, Release 01) berechnet werden.

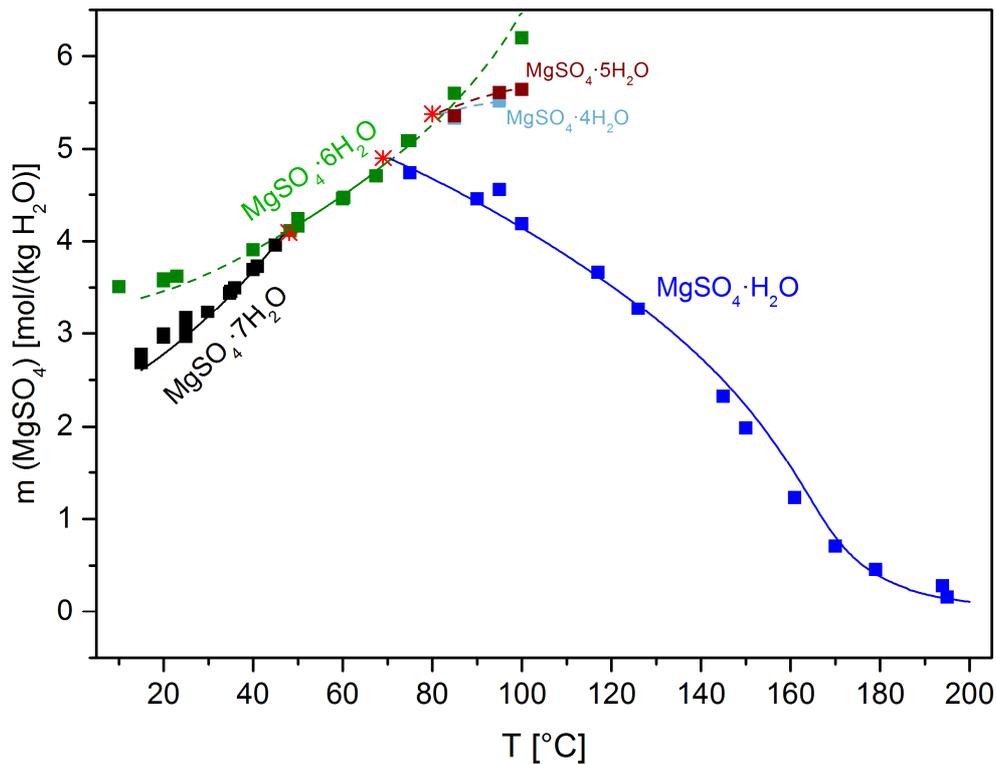


Abbildung 3-5: Löslichkeitsdiagramm für das System  $\text{MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  von 15 °C bis 200 °C:  
 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ : [Benr 1928], [Schr 1929], [Ting 1934], [Gmel 1939], [Litv 1983];  
 $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ : [Robs 1927], [Benr 1928], [Schr 1929], [Gmel 1939], [Bala 2001];  
 $\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ : [Robs 1927];  $\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ : [Robs 1927];  $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ : [Robs 1927],  
 [Fröh 1929]; Modellkurven berechnet mit [THEREDA]; Trendlinien für  $\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$   
 und  $\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  händig ergänzt.

Für Epsomit ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), Hexahydrat ( $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) und Kieserit ( $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) sind die Kristallstrukturen bekannt und in Abbildung 3-6 dargestellt. Epsomit (orthorhombisches Kristallsystem der Raumgruppe  $P2_12_12_1$  (19) [Call 1984]) besteht aus isolierten  $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6$ -Oktaedereinheiten. In den Zwischenräumen befinden sich Wassermoleküle und  $\text{SO}_4$ -Tetraeder.

Hexahydrat (monoklines Kristallsystem der Raumgruppe  $C12/c1$  (15) [Zalk 1964]) bildet ebenfalls eine Struktur aus isolierten  $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6$ -Oktaedern und  $\text{SO}_4$ -Tetraedern.

Im Kieserit (monoklines Kristallsystem der Raumgruppe  $C12/c1$  (15) [Hawt 1987]) verlaufen die einzelnen  $\text{MgO}_6$ -Oktaedereinheiten entlang der  $c$ -Achse durch  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle eckenverknüpft. Je zwei Wassermoleküle koordinieren am Magnesium-Ion, die restlichen vier Sauerstoff-Atome gehören Sulfat-Ionen. Somit sind die in den Zwischenräumen liegenden  $\text{SO}_4$ -Tetraeder mit jeweils vier Oktaedern eckenverknüpft. Dieses kompakte Bindungsnetzwerk ist die Ursache für die kinetisch gehemmte Bildung von Kieserit bei Temperaturen unter 100 °C [Voig 2015].

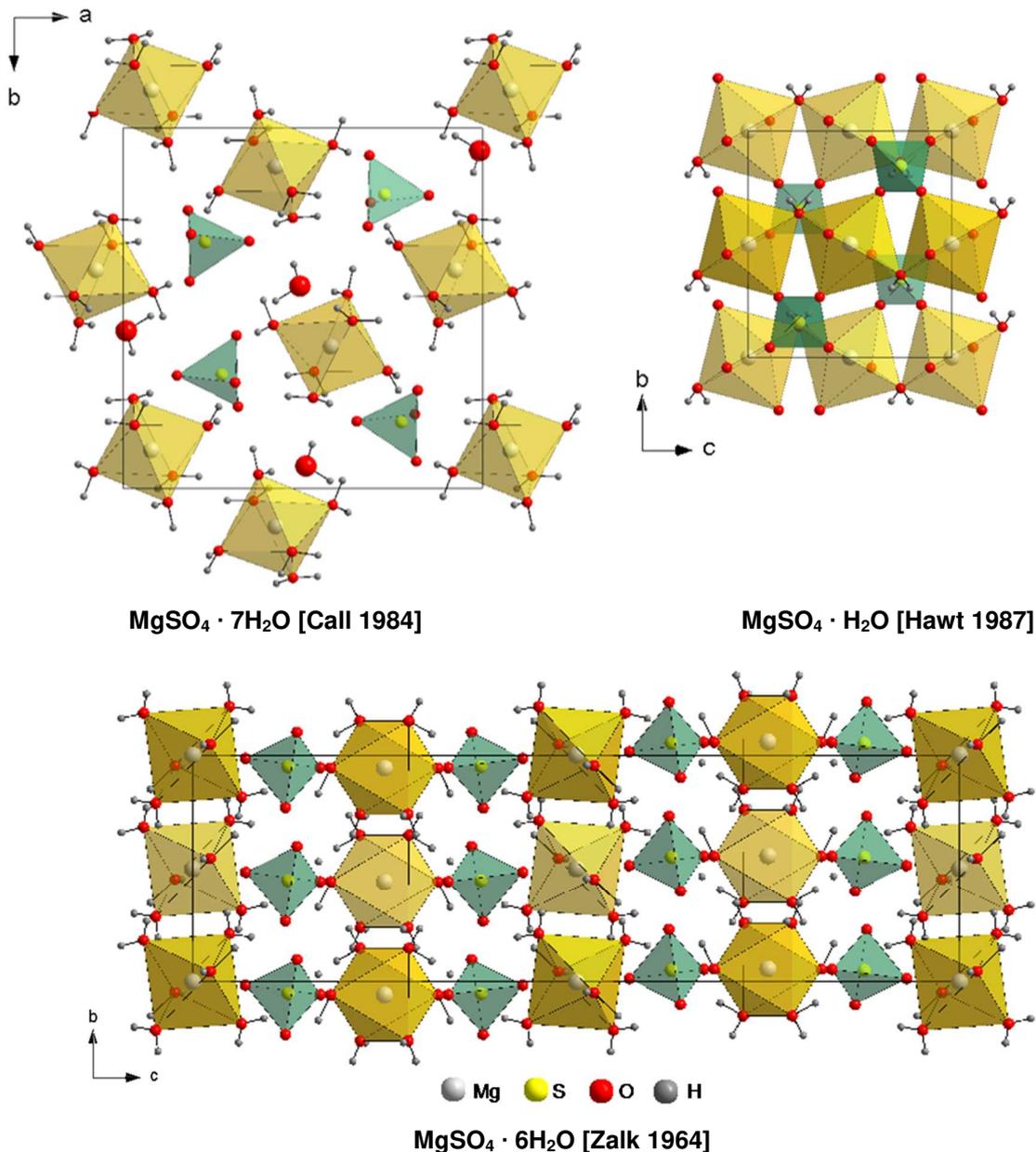


Abbildung 3-6: Ausschnitte aus den Kristallstrukturen von Epsomit (MgSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O), Hexahydrat (MgSO<sub>4</sub> · 6H<sub>2</sub>O) und Kieserit (MgSO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O).

### 3.1.4 Das System NaCl-MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O

Für das ternäre System liegen im Temperaturbereich von 0 °C bis 105 °C mehrere Datensätze zu Löslichkeiten vor (u.a. [Kurn 1924], [Keit 1923], [D'Ans 1942]). Aufgrund der nachfolgenden, eigenen Untersuchungen bei 25 °C für das quaternäre System Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> / Cl<sup>-</sup>, OH<sup>-</sup> // H<sub>2</sub>O werden lediglich die Löslichkeitsdaten der Literatur für diese Temperatur im Randsystem NaCl-MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O betrachtet (Abb. 3-7, [Take 1921], [Keit 1923], [Kurn 1924], [Rode 1947]). Über den gesamten MgCl<sub>2</sub>-Konzentrationsbereich existiert ausnahmslos NaCl (Halit) als Bodenkörper. Dabei nimmt die NaCl-Löslichkeit mit steigender MgCl<sub>2</sub>-Konzentration bis zur Sättigung an MgCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O kontinuierlich ab.

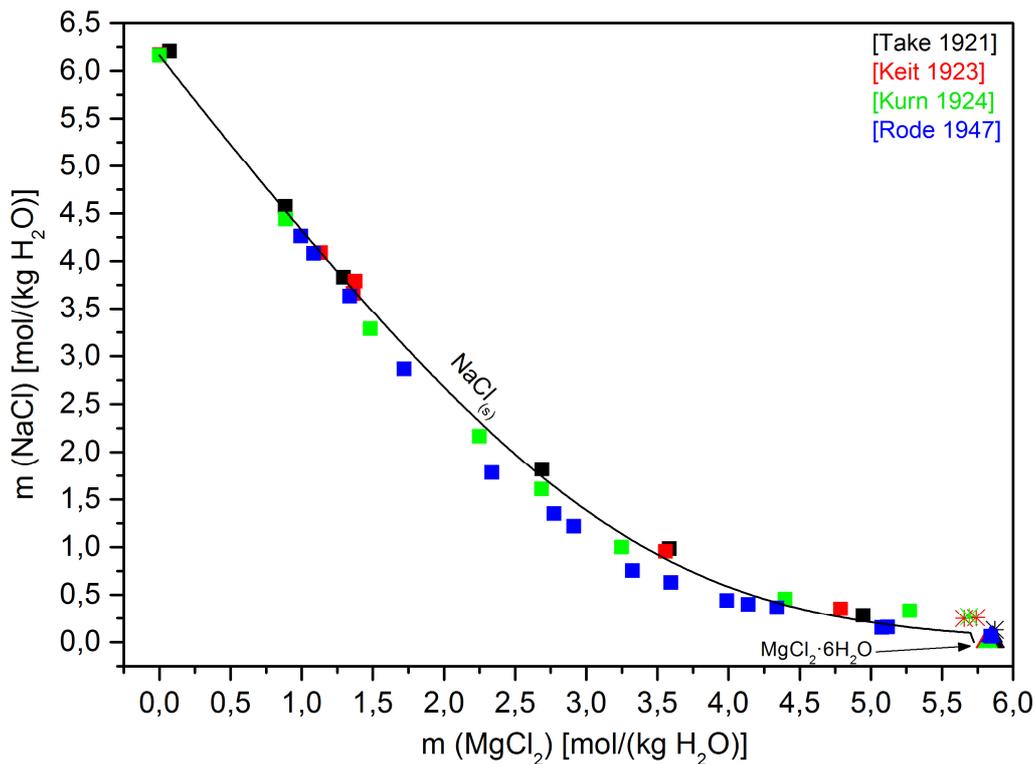


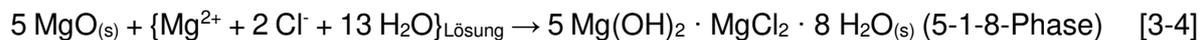
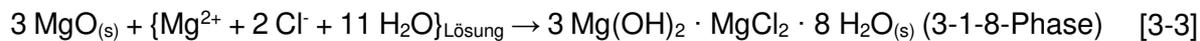
Abbildung 3-7: Löslichkeitsdiagramm für das System NaCl-MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O bei 25 °C; Modellkurve berechnet mit [THEREDA].

Neben NaCl als Bodenkörper wurde von POGGIALE [Pogg 1845] das Auftreten des Doppelsalzes NaCl·MgCl<sub>2</sub>·2 H<sub>2</sub>O beschrieben, das in späteren Untersuchungen jedoch nicht mehr bestätigt wurde.

### 3.2 Die basischen chloridischen Systeme Mg(OH)<sub>2</sub>-MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O und Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> / Cl<sup>-</sup>, OH<sup>-</sup> // H<sub>2</sub>O

In den Systemen Mg(OH)<sub>2</sub>-MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O und Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> / Cl<sup>-</sup>, OH<sup>-</sup> // H<sub>2</sub>O treten basische Salze der allgemeinen Zusammensetzung Mg<sub>k</sub>Cl<sub>l</sub>(OH)<sub>m</sub> · nH<sub>2</sub>O auf, welche auch als x-y-z-Phasen entsprechend der Doppelsalz-Nomenklatur x Mg(OH)<sub>2</sub> · y MgCl<sub>2</sub> · z H<sub>2</sub>O bezeichnet werden. Erstmalige Erwähnung finden diese basischen Hydrate im Zusammenhang mit der Entdeckung von Magnesiazement im Jahre 1867 durch STANISLAS SOREL [Sore 1867] (daher auch die Bezeichnung „Sorelphasen“). Die Bildung dieser Phasen wurde als Ursache für die Verfestigung des Magnesiazements angenommen (Abbinden von MgO mit konzentrierter MgCl<sub>2</sub>-Lösung). In der Folgezeit wurden zahlreiche Untersuchungen zum Abbindeverhalten und zur Phasenbildung im Magnesiazement-Grundsystem Mg(OH)<sub>2</sub>-MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O veröffentlicht (u.a. [Bend 1870], [Krie 1910], [Bate 1921], [Seat 1921], [Feit 1927], [Feit 1930], [Bury 1932], [Sorr 1976], [Matk 1977], [Bili 1984], [Bens 2006]). Als die relevanten Bindemittelphasen werden die 3-1-8- und 5-1-8-Phase in ihren stöchiometrischen Zusammensetzungen

identifiziert ([deWo 1949], [deWo 1953], [Cole 1955]), die sich entsprechend den Reaktionsgleichungen [3-3] und [3-4] beim Abbinden von Magnesiaement je nach Rezepturansatz (Verhältnis von MgO und MgCl<sub>2</sub>-Anmischlösung sowie deren Konzentration) bilden.



Neben den Studien zur Phasenbildung bei Abbindereaktionen (i.d.R. kinetisch kontrollierte Reaktionen) erfolgten auch Untersuchungen zur Phasenbildung in Gegenwart überschüssiger MgCl<sub>2</sub>-Lösung bei Raumtemperatur (u.a. [Feit 1926], [Luke 1932]) sowie höheren Temperaturen ([Wehn 1953], [Cole 1955], [Deme 1955]) bis hin zu Untersuchungen von Löslichkeitsgleichgewichten (s. Kap. 3.2.1). Dabei wurde auch der Einfluss unterschiedlich hergestellter Magnesiumoxide auf die Phasenbildung betrachtet (u.a. [Seat 1921], [Feit 1926], [Wehn 1953]).

So existieren neben der 3-1-8- und 5-1-8-Phase noch die Hochtemperaturphasen 9-1-4, 2-1-4, 2-1-2 und 3-1-0 ([Bian 1951], [Walt 1951], [Cole 1955], [Deme 1955], [Bian 1958], [Naka 1959]). Die Stöchiometrien wurden mit der Bestimmung der Kristallstrukturen (Kap. 3.2.4) an phasenreinen Pulverproben eindeutig geklärt (Tab. 3-1).

Tabelle 3-1: Existierende basische Magnesiumchlorid-Phasen.

<b>basisches Salz</b>	<b>x-y-z-Phase</b>	<b>IUPAC-Nomenklatur</b>	<b>Literatur</b> (Bestimmung der Kristallstruktur)
3 Mg(OH) <sub>2</sub> · MgCl <sub>2</sub> · 8 H <sub>2</sub> O	3-1-8-Phase	Mg <sub>2</sub> Cl(OH) <sub>3</sub> · 4H <sub>2</sub> O	[deWo 1953]
5 Mg(OH) <sub>2</sub> · MgCl <sub>2</sub> · 8 H <sub>2</sub> O	5-1-8-Phase	Mg <sub>3</sub> Cl(OH) <sub>5</sub> · 4H <sub>2</sub> O	[Sugi 2007b]
9 Mg(OH) <sub>2</sub> · MgCl <sub>2</sub> · 4 H <sub>2</sub> O	9-1-4-Phase	Mg <sub>5</sub> Cl(OH) <sub>9</sub> · 2H <sub>2</sub> O	[Dinn 2010]
2 Mg(OH) <sub>2</sub> · MgCl <sub>2</sub> · 4 H <sub>2</sub> O	2-1-4-Phase	Mg <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> (OH) <sub>4</sub> · 4H <sub>2</sub> O	[Dinn 2012]
2 Mg(OH) <sub>2</sub> · MgCl <sub>2</sub> · 2 H <sub>2</sub> O	2-1-2-Phase	Mg <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> (OH) <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O	[Dinn 2012]
3 Mg(OH) <sub>2</sub> · MgCl <sub>2</sub>	3-1-0-Phase	Mg <sub>2</sub> Cl(OH) <sub>3</sub>	[deWo 1954], [Bett 2015]

### 3.2.1 Löslichkeitsdaten im System $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$

Erste Löslichkeitsuntersuchungen im System  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  erfolgten bei Raumtemperatur ab dem frühen 20. Jahrhundert ([Robi 1909], [Gjal 1925], [Bury 1932], [D'Ans 1941], [Newm 1955], [Oest 2009]) und wurden in den folgenden Jahrzehnten auch auf höhere Temperaturbereiche bis 175 °C ([Bian 1951], [Bian 1958], [Naka 1959], [Naka 1960], [Oest 2009]) ausgeweitet. Anhand einzelner Datensätze können die 20 °C-Isotherme [D'Ans 1941], 25 °C-Isotherme ([Robi 1909], [Oest 2009]), 40 °C-Isotherme [Oest 2009], 50 °C-Isotherme [Naka 1960], 100 °C-Isotherme [Naka 1959] und 120 °C-Isotherme [Dinn 2010] mit den zugehörigen Bodenkörpern angegeben werden ( $T = 20$  °C bis 50 °C in Abb. 3-8;  $T = 50$  °C bis 120 °C in Abb. 3-9).

Im Detail analysierten D'ANS ET AL. [D'Ans 1941] die Löslichkeit von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  in 0 bis 4,5 molalen  $\text{MgCl}_2$ -Lösungen bei 20 °C. Nach Reaktionszeiten von drei bis vier Tagen erfolgte die potentiometrische Bestimmung (0,1 N HCl-Lösung) der  $\text{OH}^-$ -Lösungskonzentration.  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  wurde als Bodenkörper mit steigender Löslichkeit im gesamten untersuchten  $\text{MgCl}_2$ -Konzentrationsbereich gefunden (Abb. 3-8). Die Existenz basischer Magnesiumchlorid-Hydrate wurde nicht nachgewiesen.

ROBINSON und WAGGAMAN [Robi 1909] führten die Untersuchungen bei 25 °C bis zur Sättigung an  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Bischofit) durch und geben  $\text{OH}^-$ -Lösungskonzentrationen mit der 3-1-8-Phase im Gleichgewicht zwischen 17,53 und 34,22 Gew.-%  $\text{MgCl}_2$  (entspricht 2,2 und 5,5 molalen  $\text{MgCl}_2$ -Lösungen) an. In verdünnteren  $\text{MgCl}_2$ -Lösungen < 17,53 Gew.-% (< 2,2 molal  $\text{MgCl}_2$ ) erwähnen die Autoren die Bildung einer undefinierten Mischkristallphase. Aus heutiger Sicht kann es sich jedoch nur um  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  gehandelt haben (Abb. 3-8). Die Einstellung der Gleichgewichte erfolgte durch Vorgabe von Magnesiumoxid in wässrige  $\text{MgCl}_2$ -Lösungen. Nach 6-monatiger Reaktionszeit wurden die Hydroxidionen-Konzentrationen der abfiltrierten  $\text{MgCl}_2$ -Lösungen volumetrisch mit 0,02 N HCl-Lösung und visueller Bestimmung des Endpunktes gegen Phenolphthalein als Indikator bestimmt.

In eigenen vorangegangenen Untersuchungen [Oest 2009] erfolgte eine experimentelle Bestimmung der Löslichkeitsisothermen im System bei 25 °C, 40 °C und 120 °C. Die Ergebnisse der Löslichkeitsuntersuchungen bei 120 °C sind in [Dinn 2010] zusammengefasst. Bei 25 °C und 40 °C wurde die Einstellung der Gleichgewichtslage aus klaren,  $\text{OH}^-$ -übersättigten  $\text{MgCl}_2$ -Lösungen (Abbau der anfänglich hohen  $\text{OH}^-$ -Übersättigung durch Bodenkörperbildung) sowie aus Suspensionen (Vorgabe von  $\text{MgO}$  in konzentrierte  $\text{MgCl}_2$ -Lösungen) verfolgt. Für die Versuche bei 120 °C wurden  $\text{MgO}$ ,  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und Wasser im stöchiometrischen Verhältnis 9 : 1 : 5 in 2 bis 9 molale  $\text{MgCl}_2$ -Lösungen gegeben.

Der gesamte Versuchszeitraum umfasste bei 25 °C 113 Tage, bei 40 °C 97 Tage und 11 bis 26 Tage bei 120 °C. Die jeweilige  $\text{OH}^-$ -Lösungskonzentration wurde nach deren Filtration volumetrisch (0,1 M  $\text{HCl}$ - bzw. 0,1 M  $\text{NaOH}$ -Lösung) mit visueller Bestimmung des Endpunktes gegen Indikator Phenolphthalein als Indikator bestimmt.

Übereinstimmend von [Robi 1909] und [Oest 2009] wurden bei 25 °C  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  und die 3-1-8-Phase als Bodenkörper identifiziert (Abb. 3-8). Die Werte der  $\text{OH}^-$ -Konzentration sind bei [Robi 1909] nur etwa halb so hoch wie nach unseren Bestimmungen. Bei 40 °C wurde die 3-1-8-Phase bei höheren Hydroxid-Lösungskonzentrationen im Vergleich zu 25 °C ermittelt (Abb. 3-8).

Bei 50 °C [Naka 1960] und 100 °C [Naka 1959] führte NAKAYAMA Löslichkeitsuntersuchungen durch, in denen  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und Wasser als Ausgangsstoffe in unbekanntem Mengen in einem Erlenmeyerkolben (mit Gummistopfen verschlossen) im Ölbad-Thermostat temperiert wurden. Nach Reaktionszeiten von 100 bis 500 Stunden (4 bis 21 Tage) bei 50 °C bzw. 100 °C erfolgte die analytische Bestimmung der Lösungszusammensetzungen. Dabei verweist NAKAYAMA auf die Methodik von SUGI ET AL. [Sugi 1958]. Dieser bestimmte die Hydroxid-Lösungskonzentration volumetrisch (0,1 N  $\text{NaOH}$ - und 0,1 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösung) im System  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ . Es ist davon auszugehen, dass NAKAYAMA ([Naka 1959], [Naka 1960]) stattdessen gleichkonzentrierte Salzsäure-Lösung verwendete. Weder NAKAYAMA ([Naka 1959], [Naka 1960]) noch SUGI ET AL. [Sugi 1958] machen Angaben zur Methode der Endpunktbestimmung (visuell oder potentiometrisch). Im Ergebnis findet NAKAYAMA bei 50 °C [Naka 1960] und 100 °C [Naka 1959]  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  als stabilen Bodenkörper im gering bis mittelkonzentrierten  $\text{MgCl}_2$ -Konzentrationsbereich (50 °C: 0 bis 2,3 molal  $\text{MgCl}_2$ ; 100 °C: 0 bis 5,4 molal  $\text{MgCl}_2$ ) vor. Bei 50 °C erfolgt mit steigender  $\text{MgCl}_2$ -Lösungskonzentration ein Bodenkörperwechsel von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  zur 3-1-8-Phase, welche bis zum Erreichen der  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -Sättigung bei 6,2 molal  $\text{MgCl}_2$  vorliegt (Abb. 3-8).

Bei 100 °C findet NAKAYAMA [Naka 1959] keine 3-1-8-Phase, dafür eine Phase, deren Stöchiometrie er mit „2-1-6“ angibt. Den Koexistenzpunkt von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  und der „2-1-6“-Phase bestimmte NAKAYAMA bei 0,1269 mol  $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{kg H}_2\text{O}$  und 5,41 mol  $\text{MgCl}_2/\text{kg H}_2\text{O}$ . Die  $\text{OH}^-$ -Lösungskonzentration mit der „2-1-6“-Phase im Gleichgewicht sinkt mit steigender  $\text{MgCl}_2$ -Konzentration bis zur  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -Sättigungskonzentration bei 7,6 molal  $\text{MgCl}_2$  (Abb. 3-9).

Bei 120 °C schließt sich an  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  als Bodenkörper die 9-1-4-Phase an (Abb. 3-9). In den konzentrierten  $\text{MgCl}_2$ -Lösungen, ab 6 molal, wird die 2-1-4-Phase vorgefunden, welche ab etwa 7,1 molal  $\text{MgCl}_2$  von der 2-1-2-Phase abgelöst wird. Die zugehörigen Hydroxidionen-Lösungskonzentrationen wurden als geringer bestimmt im Vergleich zu jenen der 9-1-4-Phase, weshalb ein metastabiles Auftreten dieser Phase bei 120 °C vermutet wird [Dinn 2010].

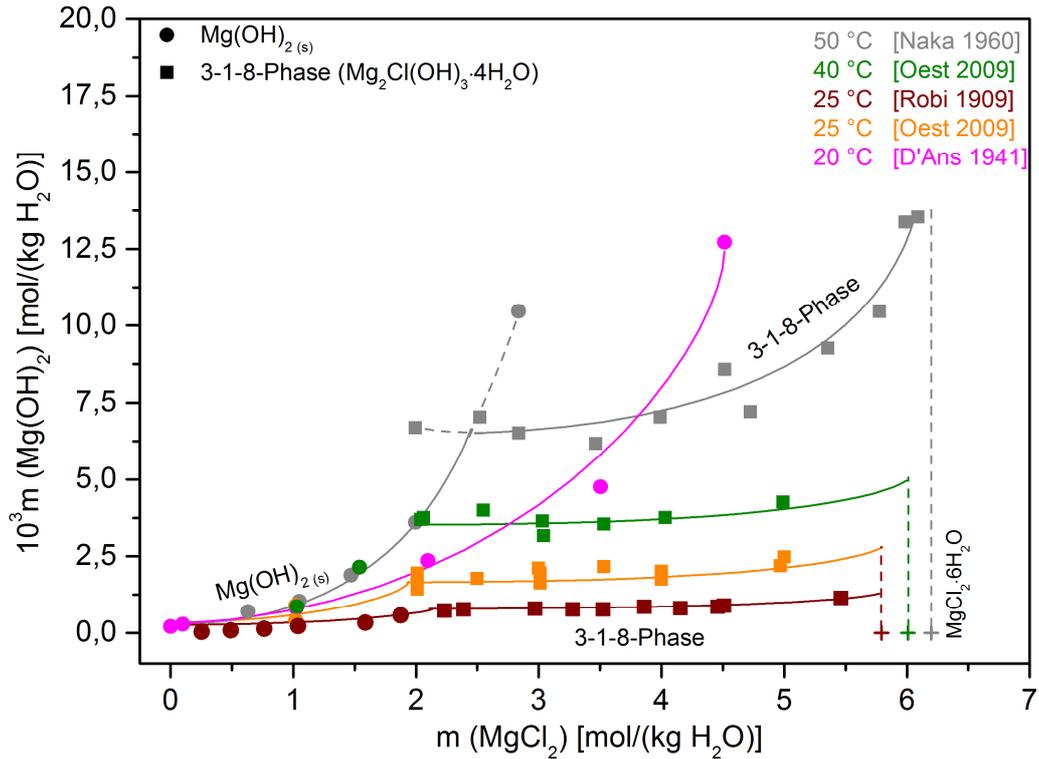


Abbildung 3-8: Löslichkeitsisothermen im System  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  bei 20 °C [D'Ans 1941], 25 °C ([Robi 1909], [Oest 2009]), 40 °C [Oest 2009] und 50 °C [Naka 1960]; Trendlinien händig ergänzt.

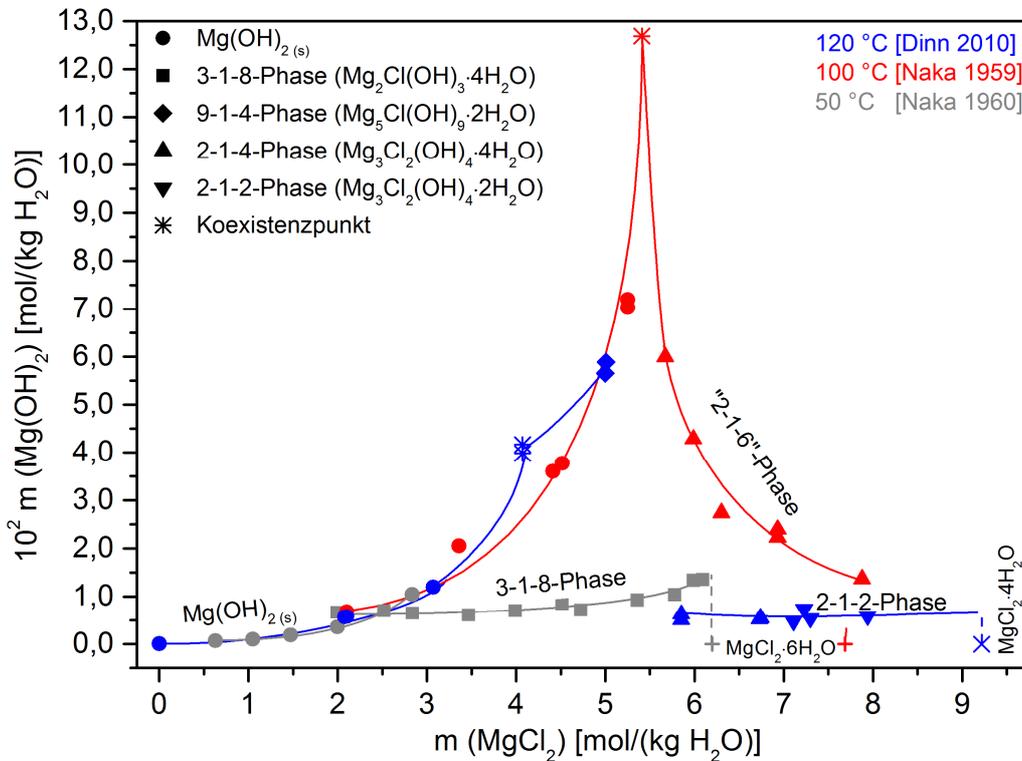


Abbildung 3-9: Löslichkeitsisothermen im System  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  bei 50 °C [Naka 1960], 100 °C [Naka 1959] und 120 °C [Dinn 2010]; Trendlinien händig ergänzt.

Darüber hinaus sind in der Literatur weitere Löslichkeitsuntersuchungen beschrieben, die jedoch nur in molarer Konzentrationseinheit ohne Angaben der Lösungsdichte ([Gjal 1925], [Newm 1955]) oder nur unvollständig in Bezug auf Lösungszusammensetzungen vorliegen ([Bury 1932], [Bian 1951], [Bian 1958]) und somit nicht in die Diagramme eingezeichnet werden konnten. Dabei handelt es sich um die nachfolgend beschriebenen Untersuchungen: GJALDBAEK [Gjal 1925] führte bei 18 °C Löslichkeitsuntersuchungen von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  in  $\text{MgCl}_2$ -Lösungen in verdünnten  $\text{MgCl}_2$ -Lösungen ( $0 \geq c \leq 0,5 \text{ g (MgCl}_2\text{)/L}$ ) durch. Die Versuche dienten primär der Bestimmung von Löslichkeitsprodukt und Dissoziationskonstante des  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Neben der analytischen Bestimmung von  $\text{Mg}^{2+}$ - und  $\text{Cl}^-$ -Lösungskonzentrationen wurde auch die molare Hydroxidionen-Konzentration volumetrisch (0,01 N HCl-Lösung bzw. 0,01 N NaOH-Lösung) mit potentiometrischer Bestimmung des Endpunktes bestimmt.

Sehr systematische Löslichkeitsuntersuchungen führte NEWMAN [Newm 1955] im System  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  bei 25 °C durch. Nach Vorgabe von MgO in  $\text{MgCl}_2$ -Lösungen filtrierte er die feste Phase ab und konnte somit die zeitabhängig einsetzende Bodenkörperbildung beobachten. Zusätzlich filtrierte NEWMAN entstandene Bodenkörper nach Stunden, Tagen oder auch Wochen erneut ab und legte diese in gleichkonzentrierte, reine  $\text{MgCl}_2$ -Lösungen erneut vor. Nach Reaktionszeiten von sieben Monaten erfolgte eine vollständige Lösungsanalytik. Neben der  $\text{Mg}^{2+}$ - und  $\text{Cl}^-$ -Konzentration erfolgte die Bestimmung der  $\text{OH}^-$ -Konzentration volumetrisch mit 0,02 N HCl-Lösung und visueller Bestimmung des Endpunktes gegen Phenolphthalein als Indikator. Seine Ergebnisse stellt NEWMAN jedoch nur graphisch dar, sodass lediglich ein fehlerbehaftetes Ablesen seiner molaren Daten aus der graphischen Darstellung möglich ist.

BURY UND DAVIES [Bury 1932] haben bei ihren Löslichkeitsuntersuchungen bei 25 °C nach 2-monatiger Reaktionszeit lediglich die  $\text{Cl}^-$ -Lösungskonzentration bestimmt. Es werden keine Angaben zum  $\text{OH}^-$ -Gehalt der Lösungen gemacht.

Weitere, sehr umfangreiche Löslichkeitsuntersuchungen existieren von BIANCO ([Bian 1951], [Bian 1958]) im Temperaturbereich von 25 °C bis 175 °C. Bei 25 °C verfolgte [Bian 1958] die Phasenbildung in Abhängigkeit von der  $\text{MgCl}_2$ -Konzentration zwischen zwei Tagen und einem Jahr. Mit steigender Temperatur verringerte sich die Versuchszeit auf einen bis drei Monate (50 °C, 75 °C, 100 °C) bzw. Tage (125 °C) und Stunden (150 °C, 175 °C).

Im Ergebnis wurde bei geringen  $\text{MgCl}_2$ -Konzentrationen über den gesamten Temperaturbereich  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  als Festphase gefunden. Mit steigender  $\text{MgCl}_2$ -Konzentration schließen sich die 3-1-8-Phase (bis ca. 80 °C) bzw. 9-1-4-Phase (zu damaliger Zeit von BIANCO als 9-1-5-Phase angegeben) an. In sehr konzentrierten Magnesiumchlorid-Lösungen findet BIANCO ([Bian 1951], [Bian 1958]) bei hohen Temperaturen die 2-1-4- (ab ca. 80 °C), 2-1-2- (ab ca. 120 °C) und 3-1-0-Phase (bei 175 °C) vor. Anhand dieser Ergebnisse können die in Abbildung 3-10 dargestellten Phasenexistenzgebiete im System  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$

aufgrund fehlender Angaben der Hydroxidionen-Lösungskonzentrationen lediglich in Abhängigkeit von der  $\text{MgCl}_2$ -Konzentration dargestellt werden.

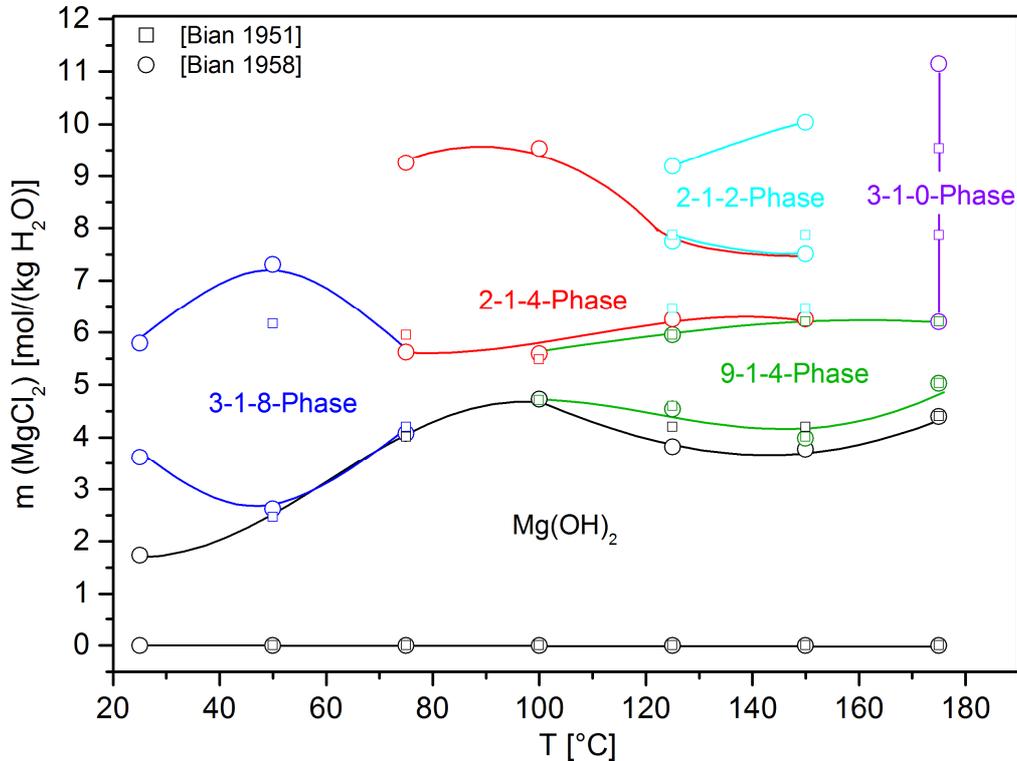


Abbildung 3-10: Phasenexistenzgebiete im System  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  im Temperaturbereich von 25 °C bis 175 °C nach [Bian 1951] und [Bian 1958]; Trendlinien händig ergänzt.

BIANCO ([Bian 1951], [Bian 1958]) beobachtete darüber hinaus die 5-1-8-Phase als intermediär auftretende Phase aus  $\text{OH}^-$ -übersättigten Lösungen bei 25 °C. Das ausschließlich metastabile Auftreten der 5-1-8-Phase wurde bereits durch die Untersuchungen zur Phasenbildung von [Feit 1926], [Feit 1944], [Bian 1951], [Cole 1955], [Newm 1955] und [Bian 1958] (sowohl bei Abbindereaktionen wie auch Löslichkeitsuntersuchungen) im ternären System beschrieben.

### 3.2.2 Löslichkeitsdaten im System $\text{Na}^+, \text{Mg}^{2+} / \text{Cl}^-, \text{OH}^- // \text{H}_2\text{O}$

Die Löslichkeitsdaten im quaternären System  $\text{Na}^+, \text{Mg}^{2+} / \text{Cl}^-, \text{OH}^- // \text{H}_2\text{O}$  wurden zum einen von D'ANS ET AL. [D'Ans 1955] bei 20 °C als  $\text{OH}^-$ -Molalitäten (Abb. 3-11) und zum anderen als  $\text{H}^+$ -Molalitäten in Abhängigkeit von der  $\text{MgCl}_2$ -Lösungskonzentration [Altm 2003], [Xion 2010] (Kap. 3.2.3, Abb. 3-12) bestimmt.

Im Fall der Löslichkeitsdaten von D'ANS ET AL. sind die  $\text{NaCl}$ -Konzentrationen der Lösungen unbekannt, da die Autoren eine gerade ausreichende Menge Natronlauge in unterschiedlich konzentrierten, definierten  $\text{MgCl}_2$ -Lösungen zur Fällung von geringen Mengen  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  zutropften. Dieses wurde anschließend abfiltriert, sodass in den nun klaren und  $\text{OH}^-$ -übersättigten  $\text{NaCl-MgCl}_2$ -Mischlösungen die einsetzende Phasenbildung beobachtet

werden konnte. Die Reaktionszeit geben D'ANS ET AL. mit Wochen und Monaten an. Die  $\text{OH}^-$ -Lösungskonzentrationen wurden konduktometrisch und volumetrisch mit 0,1 N HCl-Lösung (visuelle Bestimmung des Endpunktes) ermittelt. Im anschließenden Vergleich wurde die konduktometrische Bestimmung als die geeignetere Methode bewertet.

Anhand der in Abbildung 3-11 dargestellten Löslichkeitsdaten von D'ANS ET AL. [D'Ans 1955] existieren bei 20 °C  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  und die 3-1-8-Phase als stabile Bodenkörper im System  $\text{Na}^+, \text{Mg}^{2+} / \text{Cl}^-, \text{OH}^- // \text{H}_2\text{O}$ . Die  $\text{OH}^-$ -Lösungskonzentration steigt für beide Phasen mit zunehmender  $\text{MgCl}_2$ -Konzentration.  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  tritt in verdünnteren  $\text{MgCl}_2$ -Konzentrationen und die 3-1-8-Phase im konzentrierten Bereich bis zur  $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -Sättigung auf. Den Koexistenzpunkt von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  und der 3-1-8-Phase geben D'ANS ET AL. bei 0,53 mmolal  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  und 0,555 molal  $\text{MgCl}_2$  an.  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  wird im Konzentrationsbereich von 0,7 molal bis 2,3 molal  $\text{MgCl}_2$  bei höheren  $\text{OH}^-$ -Lösungskonzentrationen im Vergleich zur 3-1-8-Phase gefunden, und liegt in diesem Bereich folglich metastabil vor.

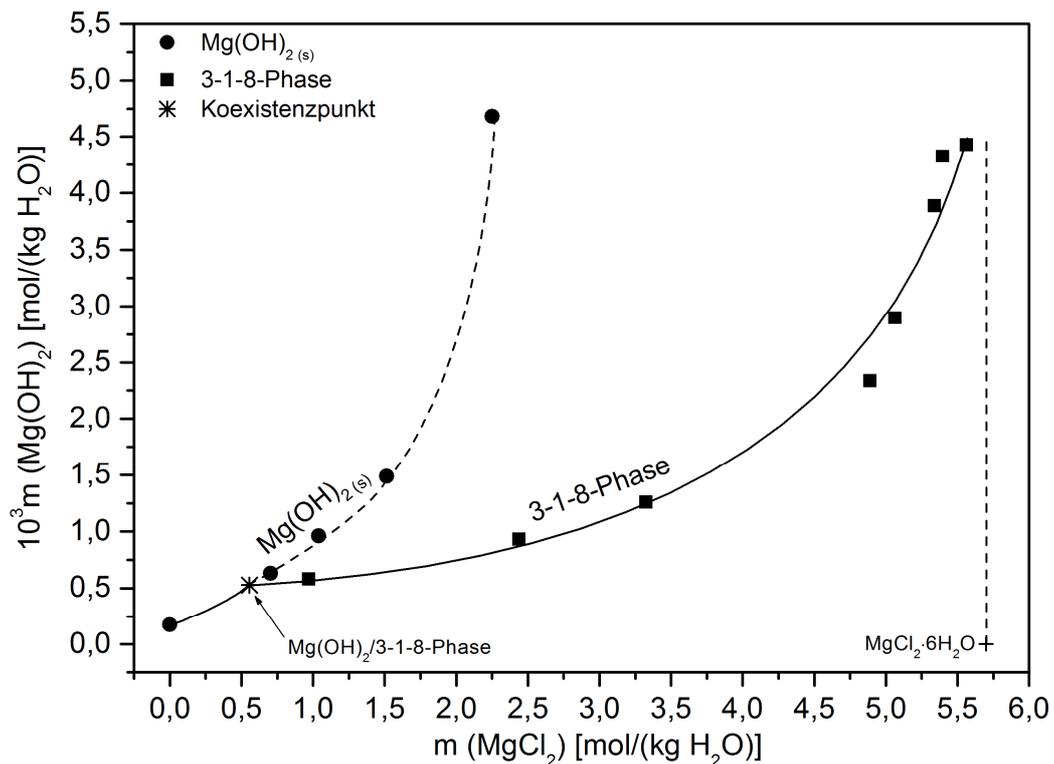


Abbildung 3-11: Löslichkeitsdiagramm für das System  $\text{Na}^+, \text{Mg}^{2+} / \text{Cl}^-, \text{OH}^- // \text{H}_2\text{O}$  bei 20 °C und unbekannter NaCl-Konzentration [D'Ans 1955]; Trendlinien händig ergänzt.

### 3.2.3 Löslichkeitskonstanten

Die Löslichkeitskonstanten für Mg(OH)<sub>2</sub>, die 3-1-8-Phase und 5-1-8-Phase sind im ternären System Mg(OH)<sub>2</sub>-MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O und quaternären System Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> / Cl<sup>-</sup>, OH<sup>-</sup> // H<sub>2</sub>O bei jeweils 25 °C bestimmt worden ([Altm 2003], [Xion 2008], [Oest 2009], [Xion 2010], [Altm 2014]).

Nach den Dissoziationsreaktionen für die drei Phasen (Gl. [3-5], [3-7], [3-9]) sind die Löslichkeitskonstanten entsprechend der Gleichungen ([3-6], [3-8], [3-10]) definiert. Für Mg(OH)<sub>2</sub>, die 3-1-8-Phase und 5-1-8-Phase wurden jeweils innerhalb der Fehlergrenzen unabhängig vom System übereinstimmende Werte ermittelt. Von allen Autoren wurde das Aktivitätskoeffizientenmodell nach Pitzer [Pitz1991] in der Parametrisierung von [Harv 1984] verwendet.

#### Mg(OH)<sub>2</sub> (Brucit):



$$\log K_{S,\text{Mg(OH)}_2}^\circ = \log \left( \frac{m_{\text{Mg}^{2+}}}{m_{\text{H}^+}^2} \cdot \frac{\gamma_{\text{Mg}^{2+}}}{\gamma_{\text{H}^+}^2} \cdot a_{\text{W}}^2 \right) \quad [3-6]$$

#### System Mg(OH)<sub>2</sub>-MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O:

$$\log K_{S,\text{Mg(OH)}_2}^{\circ,298.15\text{K}} = 17,16 \pm 0,1 (2\sigma) \quad [\text{Altm 2003}]$$

$$\log K_{S,\text{Mg(OH)}_2}^{\circ,298.15\text{K}} = 16,94 \pm 0,2 (2\sigma) \quad [\text{Oest 2009}]$$

$$\log K_{S,\text{Mg(OH)}_2}^{\circ,298.15\text{K}} = 17,00 \pm 0,3 (2\sigma) \quad [\text{Xion 2008}]$$

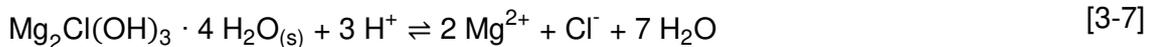
#### System Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> / Cl<sup>-</sup>, OH<sup>-</sup> // H<sub>2</sub>O:

$$\log K_{S,\text{Mg(OH)}_2}^{\circ,298.15\text{K}} = 17,01 \pm 0,1 (2\sigma) \quad [\text{Altm 2003}]$$

$$\log K_{S,\text{Mg(OH)}_2}^{\circ,298.15\text{K}} = 17,05 \pm 0,2 (2\sigma) \quad [\text{Xion 2008}]$$

$$\log K_{S,\text{Mg(OH)}_2}^{\circ,298.15\text{K}} = 17,14 \quad [\text{Altm 2014}]$$

#### 3-1-8-Phase (Mg<sub>2</sub>Cl(OH)<sub>3</sub> · 4H<sub>2</sub>O):



$$\log K_{S,3-1-8}^\circ = \log \left( \frac{m_{\text{Mg}^{2+}}^2 \cdot m_{\text{Cl}^-}}{m_{\text{H}^+}^3} \cdot \frac{\gamma_{\text{Mg}^{2+}}^2 \cdot \gamma_{\text{Cl}^-}}{\gamma_{\text{H}^+}^3} \cdot a_{\text{W}}^7 \right) \quad [3-8]$$

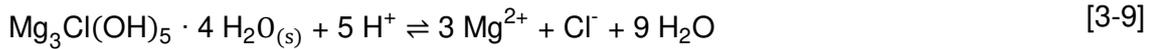
#### System Mg(OH)<sub>2</sub>-MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O:

$$\log K_{S,3-1-8}^{\circ,298.15\text{K}} = 26,15 \pm 0,2 (2\sigma) \quad [\text{Altm 2003}]$$

$$\log K_{S,3-1-8}^{\circ,298.15\text{K}} = 25,92 \pm 0,15 (2\sigma) \quad [\text{Oest 2009}]$$

#### System Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> / Cl<sup>-</sup>, OH<sup>-</sup> // H<sub>2</sub>O:

$$\log K_{S,3-1-8}^{\circ,298.15\text{K}} = 26,16 \pm 0,1 (2\sigma) \quad [\text{Altm 2014}]$$

**5-1-8-Phase ( $\text{Mg}_3\text{Cl}(\text{OH})_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ):**

$$\log K_{S,5-1-8}^\circ = \log \left( \frac{m_{\text{Mg}^{2+}}^3 \cdot m_{\text{Cl}^-}}{m_{\text{H}^+}^5} \cdot \frac{\gamma_{\text{Mg}^{2+}}^3 \cdot \gamma_{\text{Cl}^-}}{\gamma_{\text{H}^+}^5} \cdot a_W^9 \right) \quad [3-10]$$

System  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ :

$$\log K_{S,5-1-8}^{\circ,298.15\text{K}} = 43,36 \quad [\text{Oest 2009}]$$

System  $\text{Na}^+, \text{Mg}^{2+} / \text{Cl}^-, \text{OH}^- // \text{H}_2\text{O}$ :

$$\log K_{S,5-1-8}^{\circ,298.15\text{K}} = 43,21 \pm 0,33 (2\sigma) \quad [\text{Xion 2010}]$$

Die für die Bestimmung der Löslichkeitskonstanten erforderlichen Protonenkonzentrationen wurden aus Potentialmessungen in den equilibrierten basischen chloridischen Systemen erhalten [Altm 2003]. Die so experimentell bestimmten Werte wurden mit Hilfe einer Kalibration in molale Protonenkonzentrationen überführt.

Für das ternäre System  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  und das quaternäre System  $\text{Na}^+, \text{Mg}^{2+} / \text{Cl}^-, \text{OH}^- // \text{H}_2\text{O}$  sind die im Gleichgewicht mit der Lösung befindlichen Festphasen in Abhängigkeit von der Protonenkonzentration in Abbildung 3-12 (ternäres System: [Altm 2003], [Oest 2009]; quaternäres System: [Altm 2003], [Xion 2010], [Altm 2014]) für beide Systeme dargestellt. Demnach sinkt die Protonenkonzentration der Lösung in Gegenwart von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  bei steigender  $\text{MgCl}_2$ -Konzentration stärker als im Gebiet der basischen Magnesiumchlorid-Phasen 3-1-8 und 5-1-8, wenn keine oder nur geringe  $\text{NaCl}$ -Lösungskonzentrationen vorhanden sind.

Im Detail wurde von ALTMAIER ET AL. ([Altm 2003], [Altm 2014]) das Löslichkeitsverhalten in beiden Systemen bei  $23 \text{ °C} \pm 2 \text{ °C}$  untersucht. Dazu wurde jeweils  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  in geringen Mengen in unterschiedliche, definierte  $\text{MgCl}_2$ -Lösungen bzw.  $\text{NaCl-MgCl}_2$ -Mischlösungen bekannter Konzentrationen vorgelegt. Nach bis zu 14 Monaten erfolgte in den Lösungen die Bestimmung der  $\text{Mg}^{2+}$ -Konzentration mittels ICP-MS (angegebener Fehler: 5 bis 10 %). Die  $\text{H}^+$ -Lösungskonzentrationen wurden mit Hilfe einer pH-Glaselektrode (Typ ROSS, Orion) ermittelt.

XIONG [Xion 2008] führte entsprechende Untersuchungen für  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  in beiden Systemen bei  $22,5 \text{ °C} \pm 1,5 \text{ °C}$  durch. Die Herstellung der Proben erfolgte analog [D'Ans 1955] durch tropfenweise Zugabe von  $\text{NaOH}$ -Lösung in  $\text{MgCl}_2$ -Lösungen bekannter Konzentration. Des Weiteren legte er in einer zweiten Versuchsserie  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  in  $\text{NaCl}$ -Lösungen sowie in entionisiertem Wasser vor. Nach Reaktionszeiten von 4791 bis 36337 Stunden (200 bis 1514 Tage) erfolgten die Lösungsanalysen. Bei der Bestimmung der  $\text{H}^+$ -Konzentrationen

wendet XIONG die Methode von ALTMAYER ET AL. [Altm 2003] an. In späteren Untersuchungen [Xion 2010], erfolgte die Vorgabe der 5-1-8-Phase in unterschiedliche  $\text{NaCl-MgCl}_2$ -Mischlösungen bei  $21,0\text{ °C} \pm 1,0\text{ °C}$ . Die Daten sind Abbildung 3-12 dargestellt.

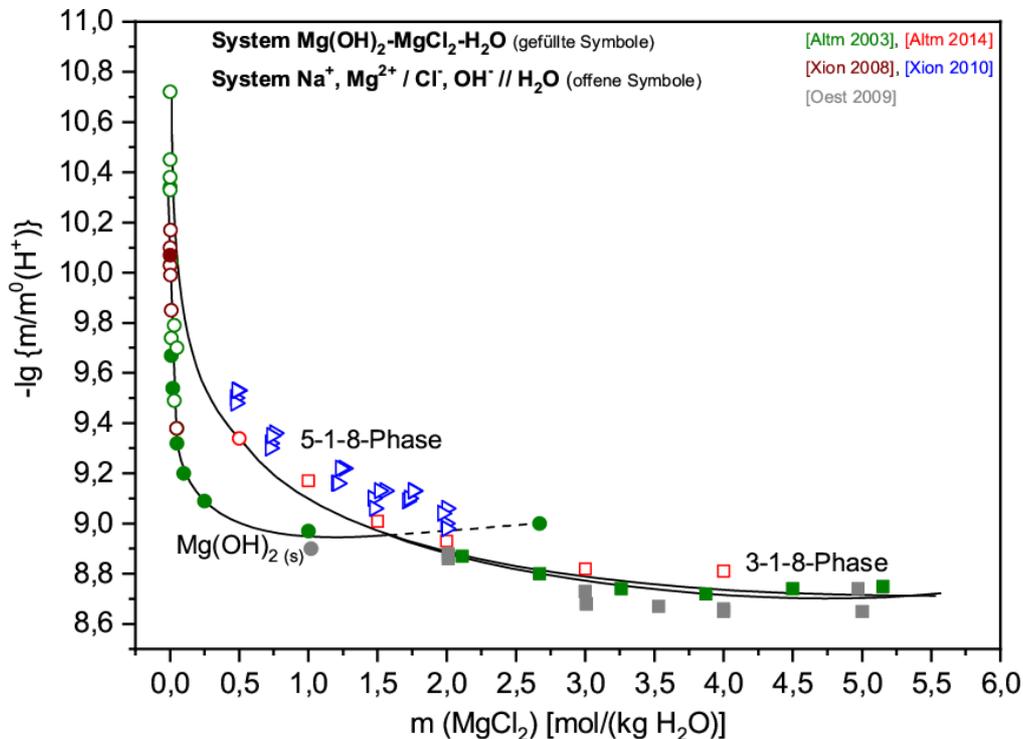


Abbildung 3-12: Protonenkonzentrationen der Gleichgewichtslösungen: Vergleich der Systeme  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  und  $\text{Na}^+, \text{Mg}^{2+} / \text{Cl}^-, \text{OH}^- // \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{NaCl}$ -Lösungskonzentrationen von 0,01 molal bis Sättigung) bei  $22,8\text{ °C} \pm 2,2\text{ °C}$ ; Trendlinien händig ergänzt.

Insgesamt zeigen auch die als  $\text{H}^+$ -Molalitäten bestimmten Löslichkeitsdaten (Abb. 3-12), dass es sich bei  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  und der 3-1-8-Phase um die stabilen Phasen sowohl im ternären ( $\text{NaCl}$ -frei) wie auch im quaternären System handelt. Die 5-1-8-Phase tritt metastabil auf, wie anhand der höheren „pH-Werte“ im Vergleich zur 3-1-8-Phase im quaternären System bei gleichen  $\text{MgCl}_2$ -Lösungskonzentrationen zu erkennen ist.

Darüber hinaus erfolgten Löslichkeitsuntersuchungen im System  $\text{Na}^+, \text{Mg}^{2+} / \text{Cl}^-, \text{OH}^- // \text{H}_2\text{O}$  auch von MAŽURANIĆ ET AL. [Mazu 1982]. Aufgrund fehlender Angaben zur Dichte der Lösungen können die molar angegebenen Daten nicht vergleichend mit dargestellt werden. MAŽURANIĆ ET AL. ermittelten die pH-Werte der Lösungen verschiedener Ionenstärken ( $I_m = 3,15\text{ mol/dm}^3$  bis  $13,02\text{ mol/dm}^3$ ) mit Hilfe einer Bismut-Elektrode in Kombination mit einer Kalomel-Elektrode. Die Ergebnisse der Untersuchungen bestätigen jedoch das stabile Auftreten von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  und der 3-1-8-Phase wie auch die Metastabilität der 5-1-8-Phase. Die Autoren beobachteten eine Umwandlung der 5-1-8-Phase in die 3-1-8-Phase, wenn erstere in konzentrierte  $\text{MgCl}_2$ -Lösungen vorgelegt wurde. Zudem wurde die Umwandlung umso schneller beobachtet, je konzentrierter die  $\text{MgCl}_2$ -Lösung war.

### 3.2.4 Kristallstrukturen der festen Phasen

Die Kristallstrukturen der basischen Magnesiumchlorid-Phasen wurden aus Pulverdaten bestimmt, da alle Phasen bisher nur in Form feinkristalliner Bodenkörper erhalten werden konnten, die für eine Einkristall-Strukturanalyse nicht herangezogen werden können.

Allen Kristallstrukturen ist gemeinsam, dass Magnesium in oktaedrischer Koordination vorliegt und vorzugsweise von Sauerstoff umgeben ist. Erst in den hydratwasserärmeren (2-1-4 und 2-1-2) bzw. der hydratwasserfreien 3-1-0-Phase werden Chlorid-Ionen in die Koordinationssphäre der Magnesium-Ionen eingebaut. Es kann keine Aussage zur Verteilung der Wassermoleküle und Hydroxid-Ionen anhand der vorhandenen Sauerstofflagen gemacht werden, da die Bestimmung der Wasserstoff-Positionen mittels Röntgenpulverdiffraktometrie nicht möglich ist. Mit Ausnahme der 3-1-8-Phase existieren in allen Strukturen Besetzungsfehlordnungen zwischen Sauerstoff, Chlorid und/oder einer Leerstelle. Folglich besetzen Wassermoleküle/Hydroxid-Ionen oder Chlorid-Ionen z.T. unvollständig die gleiche kristallographische Lage und sind über die gesamte Struktur statistisch verteilt.

Alle basischen Magnesiumchlorid-Hydrate weisen eine nadelförmige Morphologie auf.

Die **3-1-8-Phase** ( $\text{Mg}_2\text{Cl}(\text{OH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , Abb. 3-13a) kristallisiert im triklinen Kristallsystem der Raumgruppe  $P\bar{1}$  (2) [deWo 1953]. Entlang der *b*-Achse sind die  $\text{MgO}_6$ -Oktaeder paarweise kantenverknüpft. Die Zwischengitterschichten sind von Chlorid- sowie Hydroxid-Ionen bzw. Wassermolekülen auf verschiedenen, nichtkoordinierenden Positionen besetzt. Diese Ketten verlaufen ebenfalls parallel zur *b*-Achse.

Die **5-1-8-Phase** ( $\text{Mg}_3\text{Cl}(\text{OH})_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , Abb. 3-13b) kristallisiert im monoklinen System der Raumgruppe  $P12/m1$  (10) [Sugi 2007b]. Entlang der *b*-Achse liegen die  $\text{MgO}_6$ -Oktaeder zu 3-fach Einheiten kantenverknüpft vor. In den Zwischengitterschichten der versetzt angeordneten Ketten befinden sich Chlorid-Ionen, Hydroxid-Ionen bzw. Wassermoleküle auf besetzungsfehlgeordneten Positionen. Auf die Darstellung der in der cif-Datei angegebenen Wasserstoff-Positionen wird hier verzichtet.

Die **9-1-4-Phase** ( $\text{Mg}_5\text{Cl}(\text{OH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , Abb. 3-13c) kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $C2/m$  (Aufstellung  $I2/m$ ) (12) [Dinn 2010]. Die  $\text{MgO}_6$ -Oktaeder sind zickzack-artig kantenverknüpft. Chlorid- und Hydroxid-Ionen bzw. Wassermoleküle befinden sich zwischen den entlang der *b*-Achse verlaufenden Schichten. Es wird vermutet, dass Wasserstoffbrücken die Kristallstruktur stabilisieren und zwischen den Hydroxid-Ionen bzw. Wassermolekülen der Oktaederschichten und den Chlorid-Ionen bzw. Wassermolekülen in den Zwischengitterschichten ausgebildet werden.

Die **2-1-4-Phase** ( $\text{Mg}_3\text{Cl}_2(\text{OH})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , Abb. 3-13-e) kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $C2/m$  (12) [Dinn 2012]. Je drei der  $\text{MgO}_6$ -Oktaeder sind kantenverknüpft, wobei in den endständigen Oktaedern die am weitesten vom Magnesium-Ion entfernte koordinierte Position eine Besetzungsfehlordnung von Chlorid und Sauerstoff aufweist. Die 3-fach Einheiten bilden in Richtung der  $b$ -Achse Kettenstrukturen aus. In den Zwischenschichten befinden sich ebenfalls besetzungsfehlgeordnete Chlorid- und Hydroxid-Ionen bzw. Wassermoleküle.

Die **2-1-2-Phase** ( $\text{Mg}_3\text{Cl}_2(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , Abb. 3-13f) ist vergleichbar mit der Struktur der 2-1-4-Phase und kristallisiert ebenfalls im monoklinen Kristallsystem in der gleichen Raumgruppe  $C2/m$  (12) [Dinn 2012]. Im Unterschied zur 2-1-4-Phase existieren in der Struktur der 2-1-2-Phase keine Zwischengitterpositionen. Alle Chlorid-Ionen und Sauerstoff-Atome ( $\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ ) befinden sich auf Oktaederpositionen. Analog zur 2-1-4-Phase bilden je drei kantenverknüpfte Oktaeder Ketten entlang der  $b$ -Achse aus. Auf den endständigen koordinierten Positionen der 3-fach Einheiten liegt eine Besetzungsfehlordnung von Chlorid und Sauerstoff vor.

Die **3-1-0-Phase** ( $\text{Mg}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ , Abb. 3-13d) kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe  $Pnam$  (62) ([deWo 1954], [Bett 2015]). Alle  $\text{MgCl}_2(\text{OH})_4$ -Oktaeder sind kantenverknüpft und bilden ein komplexes, dreidimensionales Netzwerk.

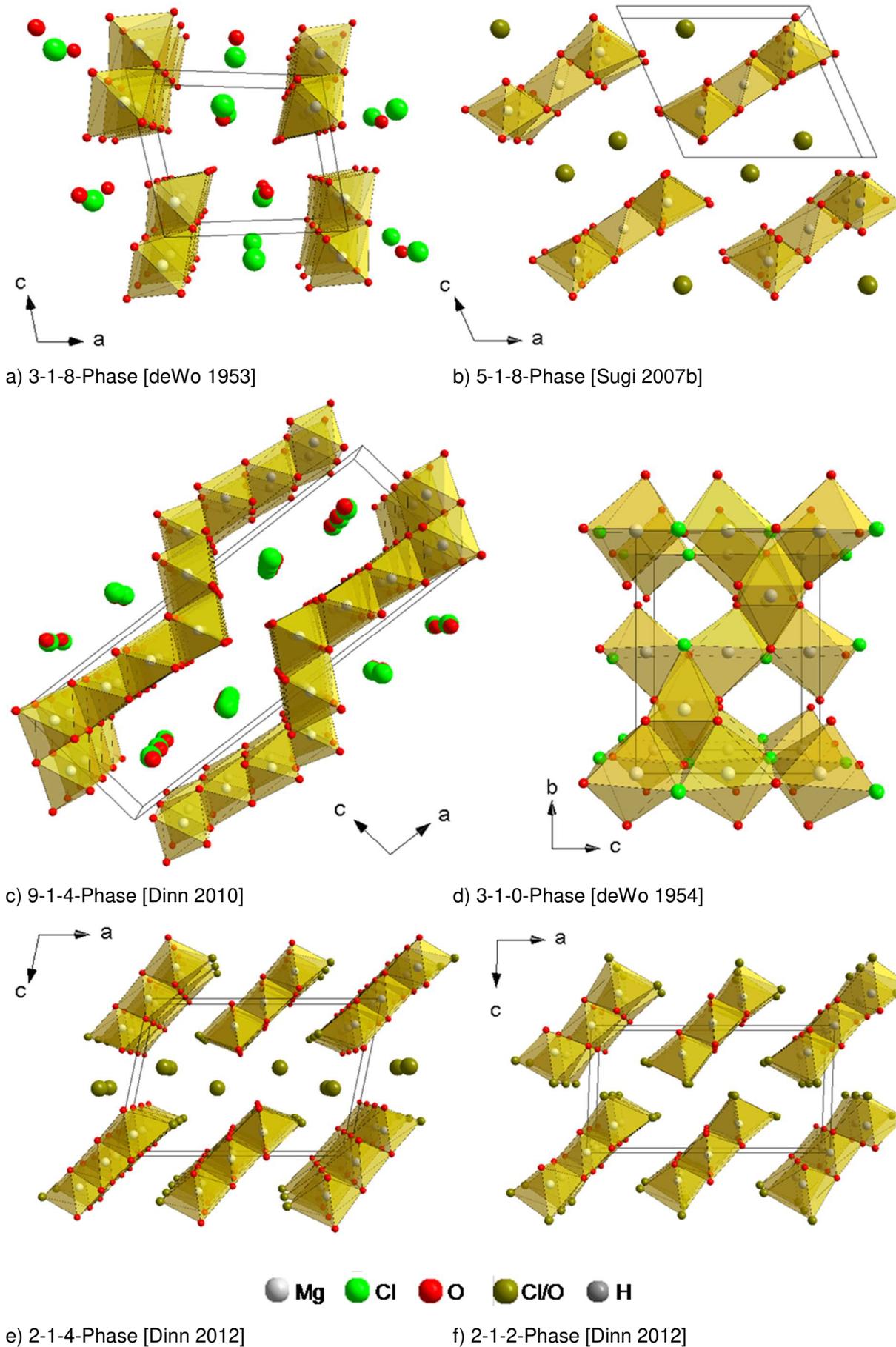


Abbildung 3-13: Ausschnitte aus den Kristallstrukturen der basischen Magnesiumchlorid-Phasen.

### 3.3 Das System $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$

In Analogie zum chloridischen System  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  existieren basische Magnesiumsulfat-Hydrate der allgemeinen Stöchiometrie  $x \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot y \text{MgSO}_4 \cdot z \text{H}_2\text{O}$  (= x-y-z-Phase,  $\text{Mg}_k(\text{OH})_l(\text{SO}_4)_m \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ), die bei der Reaktion von Magnesiumoxid mit konzentrierten  $\text{MgSO}_4$ -Lösungen gebildet werden. Erste Publikationen zu basischen Magnesiumsulfat-Hydraten erfolgten zu Beginn des 20. Jahrhunderts (u.a. [Thug 1892], [Feit 1926]). In zahlreichen nachfolgenden Untersuchungen werden neben einer 3-1-8-Phase ( $3 \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$  u.a. [Dely 1936b], [Deme 1957], [Newm 1964], [Dani 1980]) auch eine 5-1-2-Phase ( $5 \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  [Hama 1996], mit einem wahrscheinlich fehlerhaft bestimmten Hydratwassergehalt als 5-1-3-Phase ([Walt 1936], [Deme 1957], [Sugi 1958], [Naka 1960], [Litv 1983], [Iwan 1994]) beschrieben. Als natürliches basisches Magnesiumsulfat-Mineral wurde der sogenannte Caminit identifiziert, welcher als Ablagerungsverbindung an den Kaminen der Black Smokers im ostpazifischen Rücken gefunden wurde [Haym 1986] und sich mit seiner Zusammensetzung in die Mischkristallreihe  $x \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 2 \text{MgSO}_4 \cdot (2-2x) \text{H}_2\text{O}$  mit  $x = 0,5 - 1,0$  [Bisc 1978] einreicht. Im Labor ist diese Phase hydrothermal unter entsprechend hohen Temperaturen und Drücken ( $T = 325 \text{ °C}$  und  $p = 500 \text{ bar}$  [Bisc 1978]) herstellbar und wurde in der Zusammensetzung als 1-3-1-Phase ( $T = 350 \text{ °C}$   $p = 50 \text{ mPa}$  [Keef 1981],  $T = 350 \text{ °C}$   $p = 500 \text{ bar}$  [Hoch 1983]), 1-2-0-Phase ([Yamn 1989],  $T = 400 \text{ °C}$   $p = 0,15 \text{ GPa}$  [Flee 1997]) wie auch als 1-2-2-Phase ( $T = 160 \text{ °C}$   $p =$  keine Angaben [Tao 2002]) identifiziert.

THUGUTT [Thug 1892] beschreibt bei seinen allgemeinen mineralchemischen Untersuchungen im System  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  das Auftreten einer 6-1-3-Phase im Temperaturbereich von  $195 \text{ °C}$  bis  $205 \text{ °C}$ . Gleichzeitig findet er amorphes  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  und Kieserit als Festphasen. Die 6-1-3 Stöchiometrie fand in der Folgeliteratur jedoch keine Bestätigung, sodass es sich bei THUGUTT auch um die 5-1-2-Phase gehandelt haben könnte.

Neben der Ermittlung der stöchiometrischen Zusammensetzung der basischen Magnesiumsulfat-Hydrate beschäftigte sich der Großteil der Literatur mit dem thermischen Verhalten der Phasen (u.a. [Newm 1964], [Kahl 1972], [Litv 1984], [Iwan 1994], [Ma 2000], [Tao 2002], [Xian 2004]).

#### 3.3.1 Löslichkeitsdaten

Löslichkeitsuntersuchungen erfolgten für das System  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  bisher bei Temperaturen von  $20 \text{ °C}$  bis  $25 \text{ °C}$ ,  $50 \text{ °C}$  und  $100 \text{ °C}$ . Nachfolgend wird ein Überblick der jeweiligen experimentellen Herangehensweisen und Ergebnisse bzw. Datensituation gegeben. Alle verwertbaren Löslichkeitsdaten sind in Abbildung 3-14 zusammengefasst.

Bei Raumtemperatur wurde in verdünnten  $\text{MgSO}_4$ -Lösungen  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  als Bodenkörper gefunden ([D'Ans 1941], [Newm 1964], [Urwo 1980]).

D'ANS und KATZ [D'Ans 1941] identifizierten bei ihren 3- bis 4-tägigen Untersuchungen bei 20 °C  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  als Bodenkörper über den gesamten  $\text{MgSO}_4$ -Konzentrationsbereich (Abb. 3-14). Die Einstellung der Gleichgewichtslage erfolgte durch Vorgabe von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  in 0,7 bis 2,75 molale  $\text{MgSO}_4$ -Lösungen. Abweichend davon berichten [Newm 1964], [Dani 1980] und [Urwo 1980] von der Existenz der 3-1-8-Phase in konzentrierteren  $\text{MgSO}_4$ -Lösungen bei dieser Temperatur.

NEWMAN [Newm 1964] variierte die experimentelle Herangehensweise bei seinen Löslichkeitsuntersuchungen bei 25 °C. Einerseits beobachtete er die Phasenbildung aus anfangs klaren  $\text{OH}^-$ -übersättigten  $\text{MgSO}_4$ -Lösungen. Andererseits verfolgte er die Gleichgewichtseinstellung in Suspensionen unter Vorgabe von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  bzw. der 3-1-8-Phase in  $\text{MgSO}_4$ -Lösungen als Weg aus der Untersättigung. Mit zwei Jahren gibt NEWMAN eine sehr lange Zeit für die Einstellung der Löslichkeitsgleichgewichte an. Seine Ergebnisse stellte er leider nur graphisch bezüglich der ermittelten molaren Lösungszusammensetzungen nach 8-monatiger Reaktionszeit (unter Rühren) graphisch dar, ohne Angaben zur Dichte der Gleichgewichtslösungen zu machen. Weiterhin fehlen Hinweise zur Änderung der vorgelegten Festphasen  $\text{MgO}$  bzw.  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

Die Bestimmung der Hydroxidionen-Lösungskonzentration erfolgte sowohl bei NEWMAN [Newm 1964] wie auch bei D'ANS und KATZ [D'Ans 1941] volumetrisch mit  $\text{HCl}$ -Lösung und visueller Bestimmung des Endpunktes gegen Phenolphthalein als Indikator.

Auch DANILOV ET AL. [Dani 1980] untersuchten die Löslichkeit von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  in  $\text{MgSO}_4$ -Lösungen bei 25 °C. Sie erreichten allerdings bereits nach zwei bis drei Monaten unveränderliche Lösungszusammensetzungen, zu deren Konzentrationen sie jedoch keine Angaben machten.

URWONGSE und SORRELL [Urwo 1980] lösten für ihre Untersuchungen bei 23 °C  $\pm$  3 °C schrittweise Magnesiumoxid in konzentrierten Schwefelsäure-Lösungen bis zur Sättigung. Ohne Angaben zur Reaktionszeit bestimmten sie  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  sowie die 3-1-8-Phase als Bodenkörper. Aufgrund fehlender numerischer Angaben zur Lösungszusammensetzung (Bestimmung der pH-Werte der Lösungen mittels pH-Elektrode ohne nähere Informationen) können diese Ergebnisse nicht weiter bewertet werden.

Bei 50 °C wurde neben  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  auch die 5-1-2-Phase als Bodenkörper in  $\text{MgSO}_4$ -Lösungen beobachtet ([Naka 1960], [Litv 1983]). In beiden Publikationen wurde die 5-1-2-Phase als „5-1-3“-Phase ausgewiesen. NAKAYAMA [Naka 1960] fand diese Phase als thermodynamisch stabilen Bodenkörper mit steigender  $\text{OH}^-$ -Lösungskonzentration über den gesamten  $\text{MgSO}_4$ -Konzentrationsbereich. Für  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  bestimmte er metastabile Löslichkeiten, die mit

steigender  $\text{MgSO}_4$ -Konzentration ebenfalls zunehmen und deutlich über denen der „5-1-3“-Phase liegen (Abb. 3-14).

Im Gegensatz dazu fanden LITVINOV ET AL. [Litv 1983] zunächst  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  als Bodenkörper in den Gleichgewichtslösungen, welches mit steigender  $\text{MgSO}_4$ -Konzentration von der 5-1-2-Phase ersetzt wird. LITVINOV ET AL. machten wiederum keine Angaben zu den Lösungszusammensetzungen, sodass auch diese Ergebnisse nicht in Löslichkeitsdiagrammen verwertet werden können.

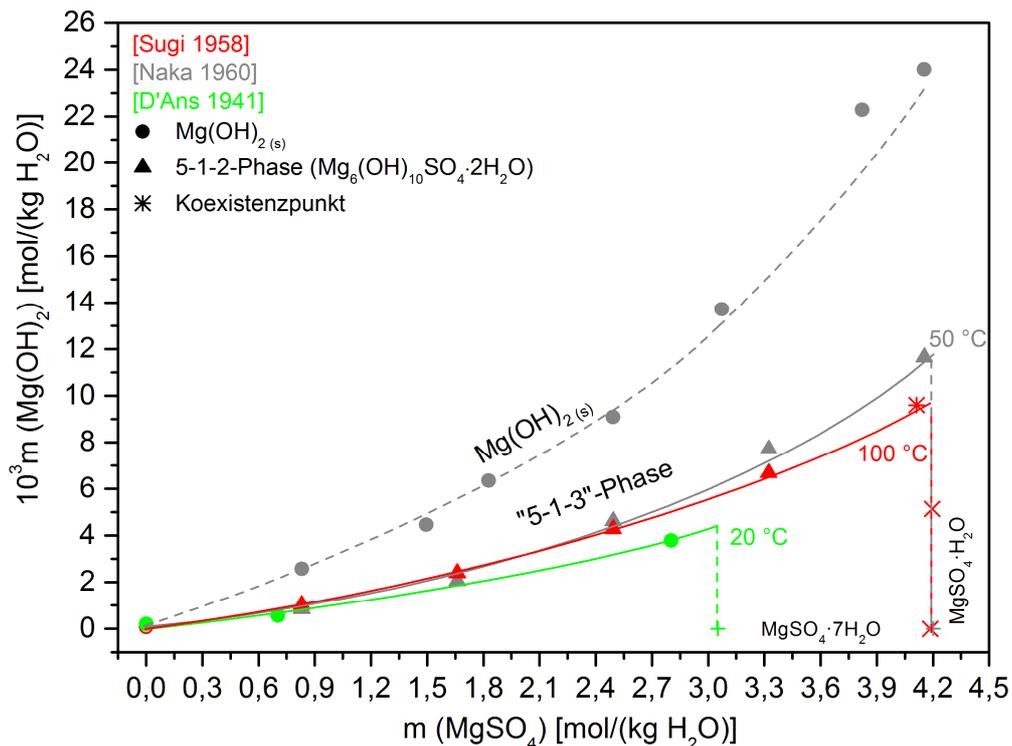


Abbildung 3-14: Löslichkeitsisothermen im System  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  bei 20 °C, 50 °C und 100 °C; Trendlinien händig ergänzt.

Bei 80 °C wurden Löslichkeitsuntersuchungen von [Dely 1936b] durchgeführt. Aus Übersättigungsansätzen resultierte nach zehn Tagen zunächst  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  als Bodenkörper in verdünnten  $\text{MgSO}_4$ -Lösungen, welcher in konzentrierteren Lösungen von der 3-1-8-Phase abgelöst wird. DELYON [Dely 1936b] berichtet dabei von einer zunehmenden OH-Lösungskonzentration für beide Bodenkörper mit steigender  $\text{MgSO}_4$ -Konzentration. Wiederum gab der Autor keine numerischen Werte zur Zusammensetzung der Lösungen an (graphische Darstellung molarer Konzentrationen ohne Angabe von Lösungsdichten).

Bei 100 °C bestimmten SUGI ET AL. [Sugi 1958] Löslichkeitsdaten für die „5-1-3“-Phase als Bodenkörper über den gesamten  $\text{MgSO}_4$ -Konzentrationsbereich. Deren OH-Lösungskonzentrationen unterscheiden sich nur geringfügig von denen bei 50 °C von NAKAYAMA [Naka 1960]. Die 100 °C-Daten liegen im Bereich oberhalb 2,5 molal  $\text{MgSO}_4$  sogar noch etwas unter den 50 °C-Werten.

Beide Autoren legten für ihre Untersuchungen  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  in unterschiedlich konzentrierten  $\text{MgSO}_4$ -Lösungen vor. Nach Reaktionszeiten von vier bis 17 Tagen bei 100 °C [Sugi 1958] bzw. zwei Monaten bei 50 °C [Naka 1960] war die Gleichgewichtslage laut der Autoren erreicht. Die Bestimmungen der  $\text{OH}^-$ -Lösungskonzentrationen führten die Autoren volumetrisch mit 0,1 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ - und 0,1 N  $\text{NaOH}$ -Lösung durch, ohne Angaben zur Bestimmung des Endpunktes (visuell oder potentiometrisch) zu machen.

Weitere sehr umfangreiche Untersuchungen zur Phasenbildung im System  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  erfolgten durch DEMEDIUK und COLE [Deme 1957]. Deren Ergebnisse sind in Abbildung 3-15 zusammengefasst. Über einen Temperaturbereich von 30 °C bis 120 °C bestimmten die Autoren  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  als Bodenkörper in verdünnten  $\text{MgSO}_4$ -Lösungen, in den konzentrierten Lösungen variierten die Bodenkörperzusammensetzung in Abhängigkeit von der Temperatur. Bei 30 °C wurde im konzentrierten  $\text{MgSO}_4$ -Bereich die 3-1-8-Phase vorgefunden. Diese Phase wurde bisher nur bei Raumtemperatur von [Newm 1964], [Dani 1980] und [Urwo 1980]) beschrieben. Zwischen 50 °C und 110 °C finden DEMEDIUK und COLE [Deme 1957] die „5-1-3“-Phase anstelle der 3-1-8-Phase neben  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  als Bodenkörper, was die Beobachtungen von LITVINOV ET AL. [Litv 1983] bei 50 °C bestätigt. Kurz vor Erreichen der  $\text{MgSO}_4$ -Sättigung beschreiben DEMEDIUK und COLE noch die Bildung einer 1-1-5 Phase. Das bei 80 °C von DELYON [Dely 1936b] beschriebene Auftreten der 3-1-8-Phase wurde weder von DEMEDIUK und COLE noch anderen Autoren bestätigt. Ab 100 °C wird in sehr konzentrierten Sulfat-Lösungen das Existenzgebiet der „5-1-3“-Phase von der 1-2-2-Phase als Bodenkörper begrenzt [Deme 1957].

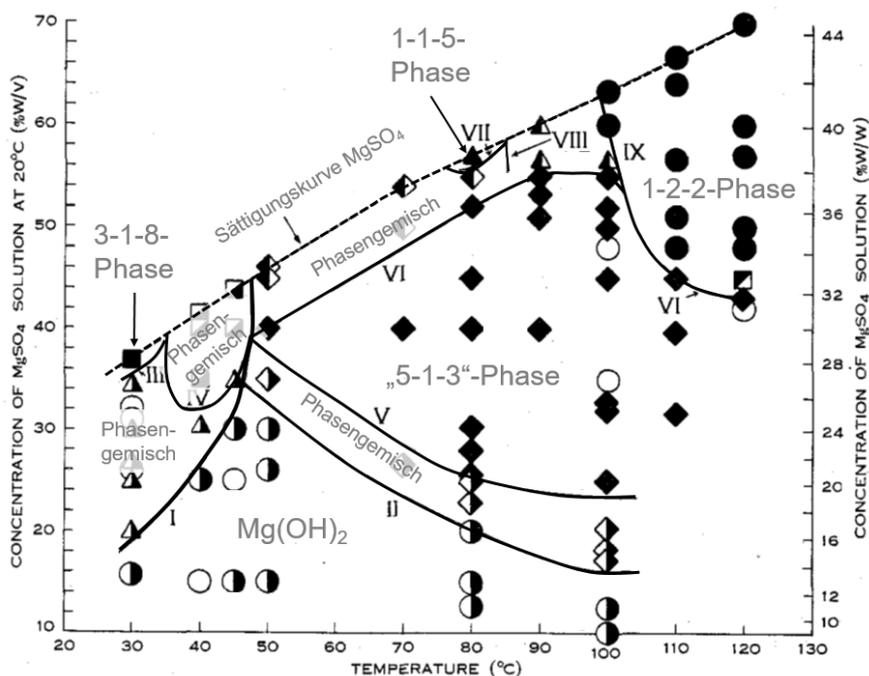


Abbildung 3-15: Phasenexistenzgebiete im System  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  im Temperaturbereich von 30 °C bis 120 °C nach [Deme 1957].

Über den gesamten untersuchten Temperaturbereich (30 °C bis 120 °C) legten DEMEDIUK und COLE [Deme 1957] Magnesiumoxid in unterschiedlich konzentrierten  $\text{MgSO}_4$ -Lösungen vor. Die Einstellung der Gleichgewichtslage erfolgte somit aus der Übersättigung. Den Zeitpunkt bis zum Erreichen einer konstanten Lösungszusammensetzung stellten sie durch zeitabhängige Probenahmen fest. Bei 30 °C resultierte so eine Zeit von sieben Tagen für die Gleichgewichtseinstellung und verringerte sich mit steigender Temperatur auf wenige Stunden (24 h bei 90 °C, 20 h bei 100 °C, 16 h bei 120 °C).

Jedoch werden von den Autoren keine  $\text{OH}^-$ -Lösungskonzentrationen angegeben, sodass ein direkter Vergleich mit den Löslichkeitsdaten in Abbildung 3-14 nicht möglich ist.

### 3.3.2 Kristallstrukturen der festen Phasen

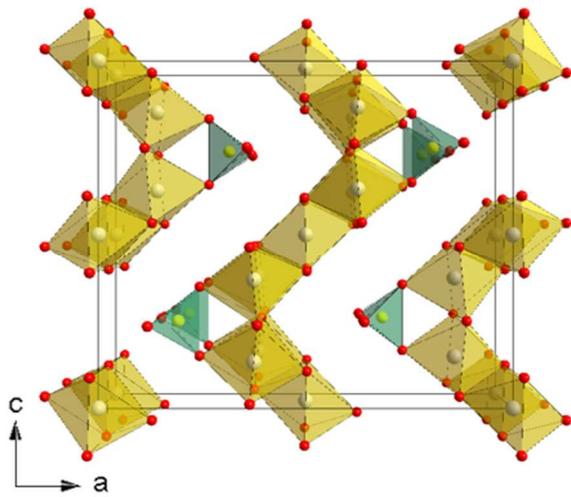
Bisher sind in der Literatur die Kristallstrukturen der 5-1-2-Phase [Hama 1996], 1-3-1-Phase [Keef 1981], 1-2-2-Phase [Tao 2002] und der hydratwasserfreien 1-2-0-Phase [Flee 1997] bekannt. Diesen ist gemeinsam, dass Magnesium in oktaedrischer Koordination von Sauerstoff umgeben ist. Die Oktaedereinheiten sind auf verschiedene Weise miteinander ecken- und/oder kantenverknüpft, sodass komplexe  $\text{MgO}_6$ -Struktureinheiten entstehen. In den Zwischenräumen befindliche Sulfat-Tetraeder sind mit den  $\text{MgO}_6$ -Oktaedern eckenverknüpft. Die einzelnen Strukturen sind nachfolgend detaillierter beschrieben. Die im Rahmen dieser Arbeit gelöste Struktur der 3-1-8-Phase wird im Ergebnisteil (Kap. 4.6.5) vorgestellt.

Die **5-1-2-Phase** ( $\text{Mg}_6(\text{OH})_{10}\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , Abb. 3-16a) kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem mit der Raumgruppe *Ccmm* (63) [Hama 1996]. Je drei  $\text{MgO}_6$ -Oktaeder sind kantenverknüpft, wobei die endständigen Oktaeder mit den Sulfat-Tetraedern eckenverknüpft sind. Diese entlang der *c*-Achse verlaufenden zickzack-artigen Ketten bilden in *b*-Richtung durch die Kantenverknüpfung der Oktaeder Kettenstrukturen aus. Die 5-1-2-Phase weist eine nadelförmige Morphologie auf.

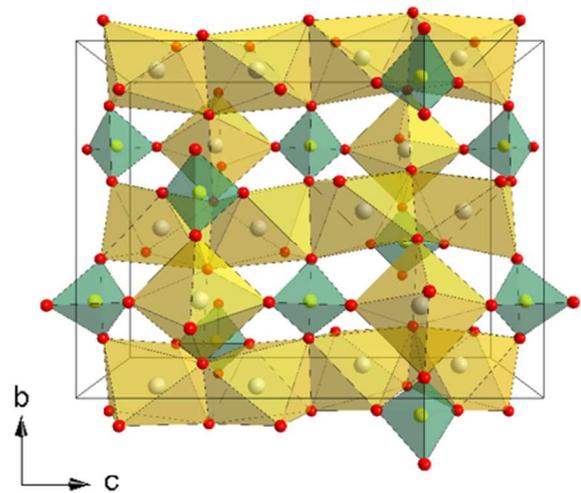
Die **1-2-2-Phase** ( $\text{Mg}_3(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , Abb. 3-16b) kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem der Raumgruppe *Pbcm* (57) [Tao 2002]. In *c*-Richtung sind die  $\text{MgO}_6$ -Oktaeder zu langen Ketten flächenverknüpft. Diese Ketten verlaufen in *b*-Richtung parallel zueinander. Zwischen diesen Ketten befindliche Sulfat-Tetraeder und auch  $\text{MgO}_6$ -Oktaeder sind eckenverknüpft mit den  $\text{MgO}_6$ -Ketten.

Die **1-3-1-Phase** ( $\text{Mg}_4(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) und **1-2-0-Phase** ( $\text{Mg}_3(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2$ ) gehören zur Mischkristallreihe  $x\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{MgSO}_4 \cdot (2-2x)\text{H}_2\text{O}$  (mit  $0,5 \leq x \leq 1,0$ ) und sollten einen identischen strukturellen Aufbau zeigen (Abb. 3-16c bzw. d). Strukturen dieser Mischkristallreihe kristallisieren im tetragonalen Kristallsystem. Einzelne  $\text{MgO}_6$ -Oktaeder sind miteinander flächenverknüpft. Diese zueinander um 90° versetzt verlaufenden Ketten sind

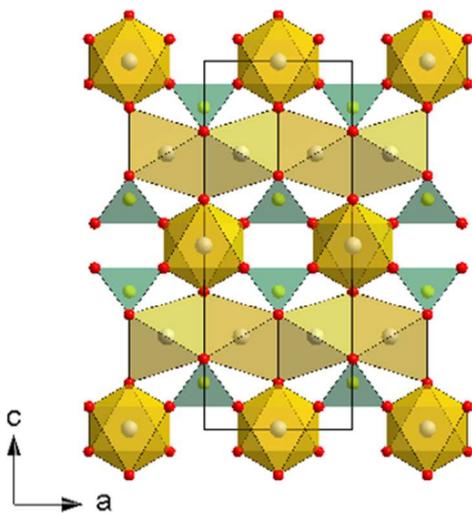
zudem miteinander über Ecken verknüpft. Im Fall der 1-3-1-Phase werden diese Kettenstrukturen entlang der  $a$ -Achse bzw.  $b$ -Achse gebildet. Die hydratwasserfreie 1-2-0-Phase enthält die  $\text{MgO}_6$ -Oktaeder entlang der  $ab$ -Ebene zu 3-fach-Einheiten miteinander verknüpft, sowie um  $90^\circ$  versetzt dazu liegende dreier Ketten von Oktaedern. Innerhalb dieses Netzwerkes befinden sich die Sulfat-Tetraeder, welche über die Sauerstoffpositionen mit den  $\text{MgO}_6$ -Oktaedern eckenverknüpft sind. Trotz dieses identischen strukturellen Aufbaus, kommt es bei der 1-3-1-Phase zu Fehlbesetzungen von Mg- (und H-) Positionen innerhalb der  $\text{MgO}_6$ -Oktaeder. Die in Folge dessen auftretende Verzerrung der Oktaeder führt zu Symmetrieänderungen und damit zu einem Raumgruppenwechsel innerhalb der Mischkristallreihe (1-3-1-Phase in der Raumgruppe  $I4_1/amd$  (141) [Keef 1981] und 1-2-0-Phase in der Raumgruppe  $P4_32_12$  (92) [Flee 1997]).



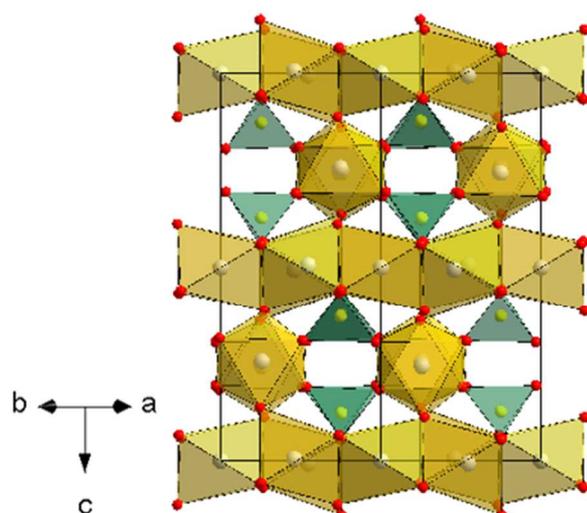
a) 5-1-2-Phase [Hama 1996]



b) 1-2-2-Phase [Tao 2002]



c) 1-3-1-Phase [Keef 1981]



d) 1-2-0-Phase [Flee 1997]



Abbildung 3-16: Ausschnitte aus den Kristallstrukturen der basischen Magnesiumsulfat-Phasen.

### 3.4 Reaktivität von MgO in MgX-Lösungen (X = 2Cl<sup>-</sup> bzw. SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)

Magnesiumoxid wird in der Regel als Ausgangsstoff zur Bestimmung von Löslichkeitsgleichgewichten basischer Magnesium-Salzsysteeme verwendet, wie auch zur Herstellung von Magnesiabaustoff. In Abhängigkeit von den physikalischen Eigenschaften des Magnesiumoxids, wie BET-Oberfläche und Korngröße, weist MgO unterschiedliche Aktivitäten bzw. Reaktivitäten auf. Die Reaktivität von Magnesiumoxid resultiert aus dem Herstellungsprozess und zeigt sich darin, wie schnell eine Reaktion nach Zugabe von Lösung zum MgO einsetzt. Das Magnesiumoxid reagiert dabei unter Auflösung (Gl. [3-11]) und Bildung von Mg(OH)<sub>2</sub> bzw. basischer Magnesiumsalz-Phasen in Abhängigkeit von der Lösungszusammensetzung. Mit reaktivem Magnesiumoxid wird innerhalb kurzer Zeit eine höhere OH<sup>-</sup>-Lösungskonzentration im Vergleich zu einem weniger reaktivem MgO erzeugt [Frey 2015].



Die zeitabhängige Entwicklung der OH<sup>-</sup>-Lösungskonzentration von MgO in MgX-Lösungen wurde bereits von LUKENS [Luke 1932] (in MgCl<sub>2</sub>-Lösungen) sowie DELYON [Dely 1936] und KIESSEWETTER [Kies 1953] (jeweils in MgSO<sub>4</sub>-Lösungen) untersucht. Das jeweilig eingesetzte Magnesiumoxid wurde durch Brennen unterschiedlicher Ausgangsstoffe bei verschiedenen Temperaturen erhalten (Tab. 3-2).

Tabelle 3-2: Überblick der verwendeten Ausgangsstoffe, Brenntemperaturen und Brennzeiten zur Herstellung von Magnesiumoxid ([Luke 1932], [Dely 1936], [Kies 1953]).

Literatur	Ausgangsstoff	T <sub>Brennen</sub>	t <sub>Brennen</sub>
[Luke 1932]	Mg(OH) <sub>2</sub> (MgO in H <sub>2</sub> O hydratisiert)	400 °C – 1000 °C	15 min, 21 h
[Dely 1936]	Mg(OH) <sub>2</sub> Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> MgCO <sub>3</sub>	500 °C – 1000 °C	keine Angaben
[Kies 1953]	MgCO <sub>3</sub> (natürliches Mineral) MgCO <sub>3</sub> (kommerzielles Produkt)	500 °C – 950 °C	14 h

LUKENS [Luke 1932] führte seine Untersuchungen zur Reaktivität von MgO im System Mg(OH)<sub>2</sub>-MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O bei 20 °C, 25 °C und 30 °C durch. Dabei variierte er neben der Reaktionszeit (eine Stunde bis neun Monate) auch das Mengenverhältnis Feststoff zu Lösung (0,5 g : 100 cm<sup>3</sup>, 1 g : 100 cm<sup>3</sup> bzw. 2 g : 100 cm<sup>3</sup>). Die Bestimmung der OH<sup>-</sup>-Lösungskonzentration erfolgte volumetrisch mit 1/5 N Salzsäure-Lösung und visueller Bestimmung des Endpunktes gegen Phenolphthalein als Indikator.

DELYON [1936] erweiterte seine Untersuchungen zur Reaktivität von MgO in MgSO<sub>4</sub>-Lösungen (System Mg(OH)<sub>2</sub>-MgSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O) neben 25 °C auch auf die höheren Temperaturen 80 °C und

98 °C. Die Reaktionszeiten waren mit 30 Sekunden bis 15 Minuten vergleichsweise kurz. Die erreichte Basizität der MgSO<sub>4</sub>-Lösung wurde ebenfalls volumetrisch mit visueller Endpunktbestimmung (0,1 N Schwefelsäure-Lösung, Indikator Phenolphthalein) ermittelt.

KIESEWETTER [Kies 1953] beschränkte seine Reaktivitätsuntersuchungen im sulfatischen System auf 25 °C und variierte die Reaktionszeiten zwischen 5 und 330 Minuten. Er stellte ähnliche Feststoff- zu Lösungs-Verhältnisse (0,88 g : 100 cm<sup>3</sup>, 1,77 g : 100 cm<sup>3</sup> bzw. 3,55 g : 100 cm<sup>3</sup>) ein wie LUKENS [Luke 1932]. Die OH<sup>-</sup>-Lösungskonzentration bestimmte KIESEWETTER volumetrisch mit 0,1 molarer Salzsäure-Lösung und visueller Bestimmung des Endpunktes gegen Methylorange als Indikator.

Generell wird die zeitabhängige Entwicklung der OH<sup>-</sup>-Lösungskonzentration (= Menge an gelöstem MgO) charakterisiert durch einen anfänglichen Auflöseprozess von Magnesiumoxid unter Zunahme der OH<sup>-</sup>-Lösungskonzentration (entsprechend Gl. [3-1]), einer maximalen Hydroxid-Konzentration und der nachfolgenden Abnahme der OH<sup>-</sup>-Lösungskonzentration infolge von Festphasenbildung.

Einige Beispielkurven der umfangreichen Untersuchungen von LUKENS (Abb. 3-17a, [Luke 1932]) und KIESEWETTER (Abb. 3-17b, [Kies 1953]) zeigen die zeitabhängige Entwicklung der OH<sup>-</sup>-Lösungskonzentration (stellt das Maß der MgO-Reaktivität dar) von Magnesiumoxid, welches mit unterschiedlichen Brenntemperaturen hergestellt wurde. Mit steigender Brenntemperatur verringert sich die maximal erreichbare Hydroxidionen-Lösungskonzentration unabhängig von der Lösungszusammensetzung. Gleichermaßen wird die maximale OH<sup>-</sup>-Konzentration mit steigender Brenntemperatur später erreicht. Folglich ist höher gebranntes MgO weniger reaktiv.

Neben der Brenntemperatur beeinflussen auch die Brennzeiten die MgO-Reaktivität. Eine längere Brenndauer führt zu weniger reaktivem MgO [Luke 1932].

Bezüglich dem Feststoff- zu Lösungsverhältnis wird eine höhere maximale OH<sup>-</sup>-Lösungskonzentration in kürzerer Zeit erreicht, je mehr MgO bei gleichbleibender Lösungsmenge eingesetzt wird ([Luke 1932], [Kies 1953]). Der Einfluss der MgSO<sub>4</sub>-Lösungskonzentration auf die maximal erreichbare OH<sup>-</sup>-Lösungskonzentration wurde von Kiesewetter [Kies 1953] untersucht. Mit steigender MgSO<sub>4</sub>-Lösungskonzentration wird mehr MgO gelöst, allerdings wird die maximale OH<sup>-</sup>-Konzentration umso später erreicht (Abb. 3-17c, [Kies 1953]).

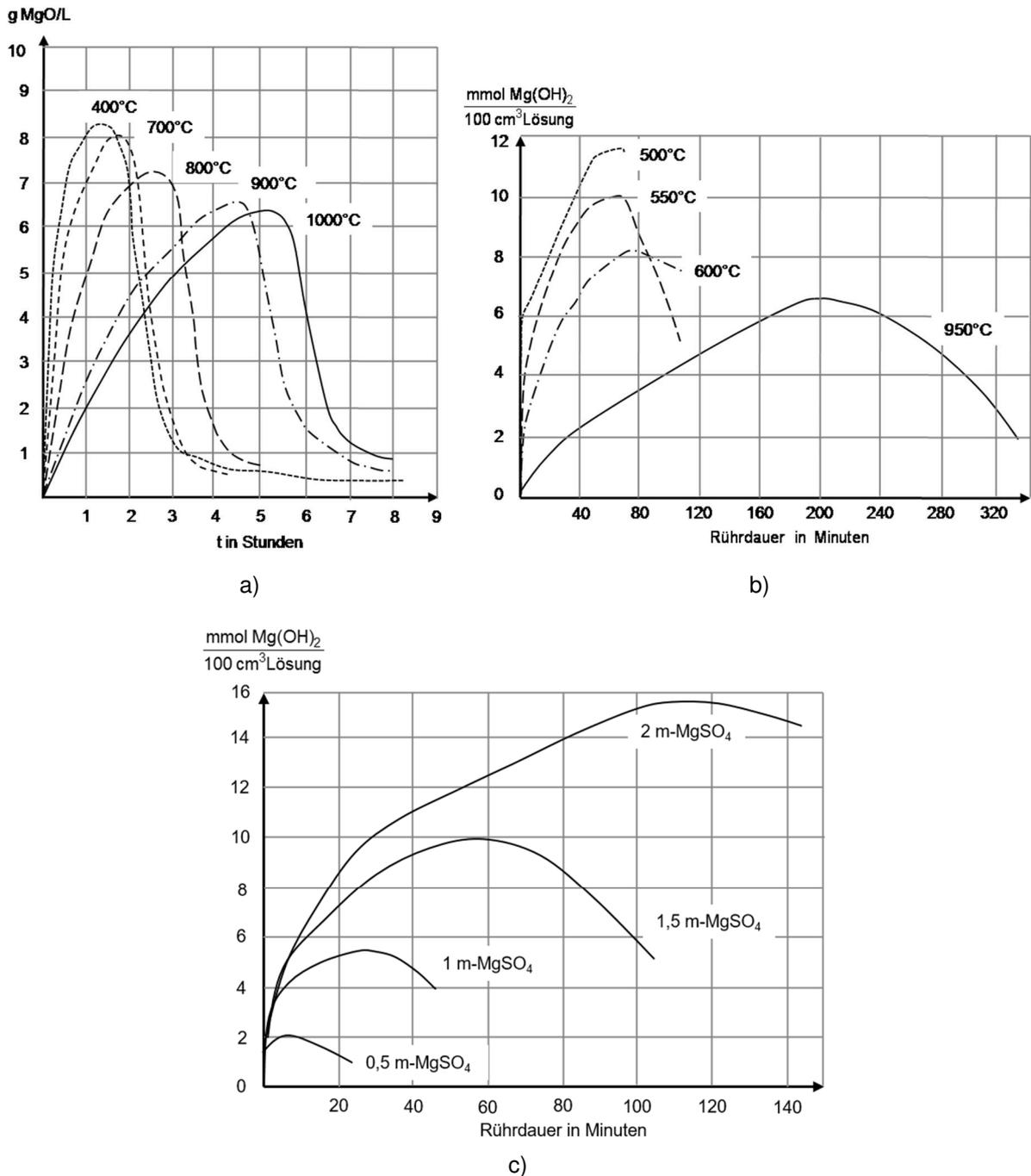


Abbildung 3-17: Zeitabhängige Entwicklung der OH-Lösungskonzentration von MgO in MgX-Lösungen (X = 2Cl<sup>-</sup> bzw. SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>):  
 a) MgO mit unterschiedlichen Brenntemperaturen in 2,6 molaler MgCl<sub>2</sub>-Lösung (1 g MgO in 100 cm<sup>3</sup> Lösung) bei 30 °C [Lüke 1932];  
 b) MgO mit unterschiedlichen Brenntemperaturen in 1,5 molaler MgSO<sub>4</sub>-Lösung bei 20 °C (1,77 g MgO in 100 cm<sup>3</sup> MgSO<sub>4</sub>-Lösung) [Kies 1953];  
 c) MgO (hergestellt aus MgCO<sub>3</sub> für 14 Stunden bei 550 °C gebrannt) in verschiedenen konzentrierten MgSO<sub>4</sub>-Lösungen bei 20 °C [Kies 1953].

## 4 Eigene Untersuchungen und Diskussion

### 4.1 Methodik

Die Untersuchungen der Löslichkeitsgleichgewichte in den Systemen  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  und  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  erfolgten bei 25 °C, 40 °C, 60 °C, 80 °C, 100 °C und 120 °C. Das quaternäre System  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  /  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^-$  //  $\text{H}_2\text{O}$  wurde bei 25 °C und ausschließlich NaCl-Sättigung untersucht. In den ternären Systemen wurde die Einstellung der Löslichkeitsgleichgewichte in unterschiedlich konzentrierten basischen  $\text{MgCl}_2$ - bzw.  $\text{MgSO}_4$ -Lösungen, aus Übersättigung und Untersättigung verfolgt. Dazu wurden zum einen mittels hoch reaktivem Magnesiumoxid stark an  $\text{OH}^-$ -übersättigte, klare  $\text{MgX}$ -Lösungen ( $\text{X} = 2\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , Übersättigungsansätze je bei 25 °C, 40 °C, 60 °C) hergestellt. Gleichmaßen erfolgten die Untersuchungen in Suspension (25 °C bis 120 °C) mit vorgelegten, definierten festen Phase, welche in Tabelle 4-1 zusammengefasst wurden.

Tabelle 4-1: Übersicht der Suspensionsansätze in den Systemen  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  und  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  im Temperaturbereich von 25 °C bis 120 °C.

	25 °C	40 °C	60 °C	80 °C	100 °C	120 °C
<b>im System <math>\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}</math> Vorgabe von...</b>						
<b><math>\text{Mg}(\text{OH})_2</math></b> (Typ M725, Magnesia)	x		x			
<b>MgO</b> (48 h bei 1600 °C getempert)					x	x
<b>3-1-8-Phase</b> (frühere Übersättigungsansätze)	x	x	x	x	x	x
<b>2-1-4-Phase</b> (hydrothermal hergestellt)			x		x	
<b>9-1-4-Phase</b> (hydrothermal hergestellt)					x	
<b>MgO, <math>\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}</math> und <math>\text{H}_2\text{O}</math></b> im stöchiometrischen Verhältnis 9:1:7 und 2:1:0				x		
<b>im System <math>\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}</math> Vorgabe von...</b>						
<b><math>\text{Mg}(\text{OH})_2</math></b> (Typ M725, Magnesia)	x	x	x			
<b>MgO</b> (48 h bei 1600 °C getempert)				x	x	
<b>3-1-8-Phase</b> (frühere Übersättigungsansätze)	x	x	x			
<b>5-1-2-Phase</b> (hydrothermal hergestellt)	x	x	x	x	x	x
<b>MgO, <math>\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}</math> und <math>\text{H}_2\text{O}</math></b> im stöchiometrischen Verhältnis 5:1:1				x	x	

Im quaternären System  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  /  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^-$  //  $\text{H}_2\text{O}$  bei 25 °C und NaCl-Sättigung erfolgten die Löslichkeitsuntersuchungen ausschließlich in Suspensionsansätzen durch Vorgabe von hoch reaktivem MgO bzw. Vorgabe einer 3-1-8-Phase (vorherige Präparation in einer Abbindereaktion siehe Kap. 6.1), jeweils in NaCl-gesättigten,  $\text{MgCl}_2$ -haltigen Lösungen. In einer nachfolgenden Ansatzserie wurden die aus den oben genannten Suspensionsansätzen erhaltenen Bodenkörper erneut in NaCl-gesättigten  $\text{MgCl}_2$ -Lösungen vorgelegt und regelmäßig von Hand geschüttelt.

Im Temperaturbereich von 25 °C bis 60 °C erfolgten die Löslichkeitsuntersuchungen in temperierten Wasserbädern. Eine homogene Durchmischung der Proben wurde bei 25 °C bis 60 °C anfangs mittels Teflon-ummantelter Magnetrührer, bei sehr langen Equilibrierungszeiten (Monate, Jahre) durch regelmäßiges Schütteln per Hand realisiert. Bei 80 °C bis 120 °C wurden Hydrothermalsynthesen in Autoklaven durchgeführt, welche in Metallblockthermostaten temperiert wurden. Durch wechselseitiges Rotieren des jeweiligen Autoklavs wurden diese Ansätze durchmischt. Die Einstellung der Löslichkeitsgleichgewichte wurde bei 25 °C bzw. 40 °C über einen Zeitraum von bis zu drei Jahren, bei 60 °C bis zu 1,5 Jahren verfolgt und bei den höheren Temperaturen 80 °C bis 120 °C Tage bis Wochen.

Eine Veränderung der Bodenkörper mit zugehöriger Lösungszusammensetzung (bei 25 °C bis 60 °C) wurde in zeitlichen Abständen röntgenographisch bzw. nasschemisch analysiert. Nachdem die Phasenbildung bzw. -umwandlung abgeschlossen war und die Bodenkörper ausreichend lange mit der Lösung im Gleichgewicht vorlagen, erfolgte deren Abtrennung von der Lösung bei der entsprechenden Reaktionstemperatur. Anschließend wurde die Lösungszusammensetzung nasschemisch analysiert (Ausnahme: Bestimmung der Na<sup>+</sup>-Konzentration erfolgte mittels Flammenphotometer). Die bestimmten Cl<sup>-</sup>- bzw. SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Konzentrationen führen zu den in den chloridischen bzw. sulfatischen Systemen angegebenen molalen MgCl<sub>2</sub>- bzw. MgSO<sub>4</sub>-Lösungskonzentrationen. Aus den analytisch bestimmten Gesamt-OH<sup>-</sup>-Konzentrationen resultieren für alle Systeme die auf den jeweiligen Ordinaten der einzelnen Löslichkeitsdiagramme angegebenen Hydroxidionen-Lösungskonzentrationen (Angabe in 10<sup>3</sup> m oder mmolal (2OH<sup>-</sup>)). Wenn die außerdem analytisch bestimmte Mg<sup>2+</sup>-Konzentration um mehr als 0,5 % von der Ionenbilanz (errechnet aus der Summe aller Anionen) abwich, dann wurde dieser Datensatz verworfen und die Lösungsanalytik falls möglich wiederholt.

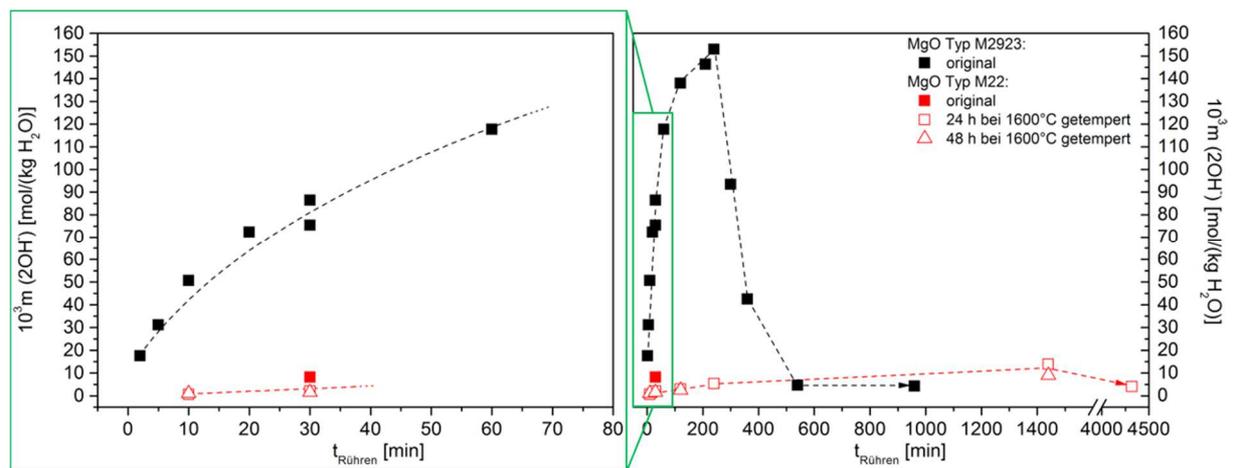
Für die chloridischen Systeme Mg(OH)<sub>2</sub>-MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O und Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> / Cl<sup>-</sup>, OH<sup>-</sup> // H<sub>2</sub>O wurden außerdem die Protonenkonzentrationen in den Gleichgewichtslösungen mit einer auf *m*(H<sup>+</sup>) kalibrierten Glaselektrode gemessen. Diese Messungen erfolgten bis einschließlich 60 °C (quaternäres System nur 25 °C), sodass die Isothermen von Mg(OH)<sub>2</sub>, der 3-1-8- und 2-1-4-Phase auch in Form der H<sup>+</sup>-Lösungskonzentrationen (Angabe in lg {*m*/*m*<sup>0</sup>(H<sup>+</sup>)}) dargestellt werden können.

Die Bodenkörper wurden mittels Pulverröntgendiffraktometrie oder Raman-Spektroskopie identifiziert. Teilweise wurden die Festphasen thermoanalytisch charakterisiert.

## 4.2 Reaktivität von MgO in MgCl<sub>2</sub>-Lösungen

Im Rahmen der Arbeit erfolgten Untersuchungen zur Bestimmung der erreichbaren Hydroxidionen-Übersättigung bzw. -Lösungskonzentrationen unter Einsatz unterschiedlicher Magnesiumoxide (Typ M2923 und Typ M22 der Firma Magnesia Lüneburg; Herstellerangaben zur Reaktivität: Typ M2923 „aktiv“, Typ M22 ohne Angaben, Kap. 6.2) in 5 molaler Magnesiumchlorid-Lösung. Die zeitabhängige Bestimmung der OH<sup>-</sup>-Konzentration erfolgte bei 25 °C. Das MgO Typ M22 wurde bei 800 °C bis 1600 °C für 2 bis 168 Stunden getempert. Die anschließende Reaktivitätsbestimmung erfolgte nach 30-minütiger Rührzeit bei 25 °C bzw. 80 °C.

Ziel der Untersuchungen war es, das einzusetzende Magnesiumoxid bezüglich der sich aufbauenden bzw. einstellenden OH<sup>-</sup>-Lösungskonzentration zu charakterisieren und damit den Weg der Gleichgewichtseinstellung zuzuordnen. Die zeitabhängige Entwicklung der OH<sup>-</sup> Lösungskonzentration für die Magnesiumoxide Typ M2923 und M22 in 5 molaler MgCl<sub>2</sub>-Lösung bei 25 °C ist in Abbildung 4-1 dargestellt (Zahlenwerte in Tab. 4-2).



a) Ausschnitt von b)

b) Gesamte Rührdauer

Abbildung 4-1: Zeitabhängige OH<sup>-</sup>-Konzentrationsentwicklung unterschiedlich reaktiver Magnesiumoxide (Typ M2923 schwarze Symbole, M22 rote Symbole) in 5 molaler MgCl<sub>2</sub>-Lösung bei 25 °C; Trendlinien handig ergänzt.

Das MgO Typ M2923 (Abb. 4-1a, schwarze Symbole) zeigt bei 25 °C nach 30-minütiger Rührdauer in 5 molaler MgCl<sub>2</sub>-Lösung eine wesentlich höhere Hydroxidionen-Konzentration im Vergleich zu MgO Typ M22 (Abb. 4-1a, rote Symbole). Die vergleichsweise geringe Hydroxidionen-Konzentration, welche mit MgO M22 erreicht wurde, verringerte sich noch etwas nach dessen Tempern bei 1600 °C für 24 h bzw. 48 h. MgO Typ M2923 erreicht die maximale OH<sup>-</sup>-Lösungskonzentration nach 240 Minuten und das bei 1600 °C getemperte MgO Typ M22 nach 1440 Minuten (24 h) mit Faktor 12 kleinerer OH<sup>-</sup>-Lösungskonzentration. Im Anschluss daran sinkt die OH<sup>-</sup>-Konzentration für beide Magnesiumoxide auf einen

vergleichbaren Wert nach ca. 600 min stark ab. Folglich ist Magnesiumoxid Typ 2923 als reaktiveres MgO einzustufen im Vergleich zu Typ M22.

Neben der Temperatur wurde auch die Temperzeit für das Magnesiumoxid Typ M22 variiert. Dazu wurde das MgO bei 800 °C (für 2 h, 6 h, 24 h bzw. 31 h), 1000 °C (für 2 h, 6 h, 24 h, 31 h, 48 h bzw. 168 h), 1300 °C (für 24 h bzw. 48 h) und 1600 °C (für 24 h, 31 h bzw. 48 h) getempert. Die Bestimmung der jeweils sich einstellenden OH<sup>-</sup>-Lösungskonzentrationen erfolgte nach 30-minütiger Suspendierung in 5 molaler MgCl<sub>2</sub>-Lösung (1 g MgO in 200 g Lösung).

Die Ergebnisse sind in Abbildung 4-2 graphisch gezeigt und in Tabelle 4-2 zusammengefasst. Für das originale, nicht getemperte MgO wird bei 80 °C eine um das 20-fach höhere OH<sup>-</sup>-Lösungskonzentration erhalten im Vergleich zu 25 °C. Das Tempern bei 800 °C und 1000 °C führt unabhängig von den Temperzeiten zu einer unveränderten Lösbarkeit des Magnesiumoxids in 5 molaler MgCl<sub>2</sub>-Lösung. Erst das Tempern bei noch höheren Temperaturen (≥ 1300 °C) führt zu einer sinkenden OH<sup>-</sup>-Lösungskonzentration. Bei 1600 °C wird eine siebenfach kleinere OH<sup>-</sup>-Lösungskonzentration erhalten im Vergleich zum nicht getemperten MgO. Die unterschiedlichen Temperzeiten (zwei Stunden bis sieben Tage) beeinflussen die Reaktivität des Magnesiumoxids nur unwesentlich. So wird z.B. bei einer Temperatur von 1300 °C (80 °C, blaue Symbole in Abb. 4-2) oder 1600 °C (25 °C, rote Symbole in Abb. 4-2) die OH<sup>-</sup>-Lösungskonzentration lediglich um den Faktor 1,2 verringert, wenn die Temperzeit von 24 Stunden auf 48 Stunden verdoppelt wird. Erst das Tempern bei 1600 °C bewirkt eine deutliche Herabsetzung der Löslichkeit (Reaktivität des MgO).

Im Ergebnis dieser Untersuchungen steht mit M2923 ein hochreaktives Magnesiumoxid zur Verfügung, mit welchem eine OH<sup>-</sup>-Lösungskonzentration von 0,153 molal Mg(OH)<sub>2</sub> erreicht wird. Mit M22, welches bei 1600 °C getempert wurde, liegt das am wenigsten reaktive MgO vor. Mit diesem wird lediglich eine OH<sup>-</sup>-Konzentration von 14 mmolal Mg(OH)<sub>2</sub> erreicht. Beide Magnesiumoxide werden in den nachfolgenden Untersuchungen zur Einstellung der Löslichkeitsgleichgewichte eingesetzt. Im Ergebnis dieser zeigt sich, dass mit allen Magnesiumoxiden, selbst mit dem am wenigsten reaktiven M22 (bei 1600 °C getempert) die Einstellung aus der Übersättigung erfolgte.

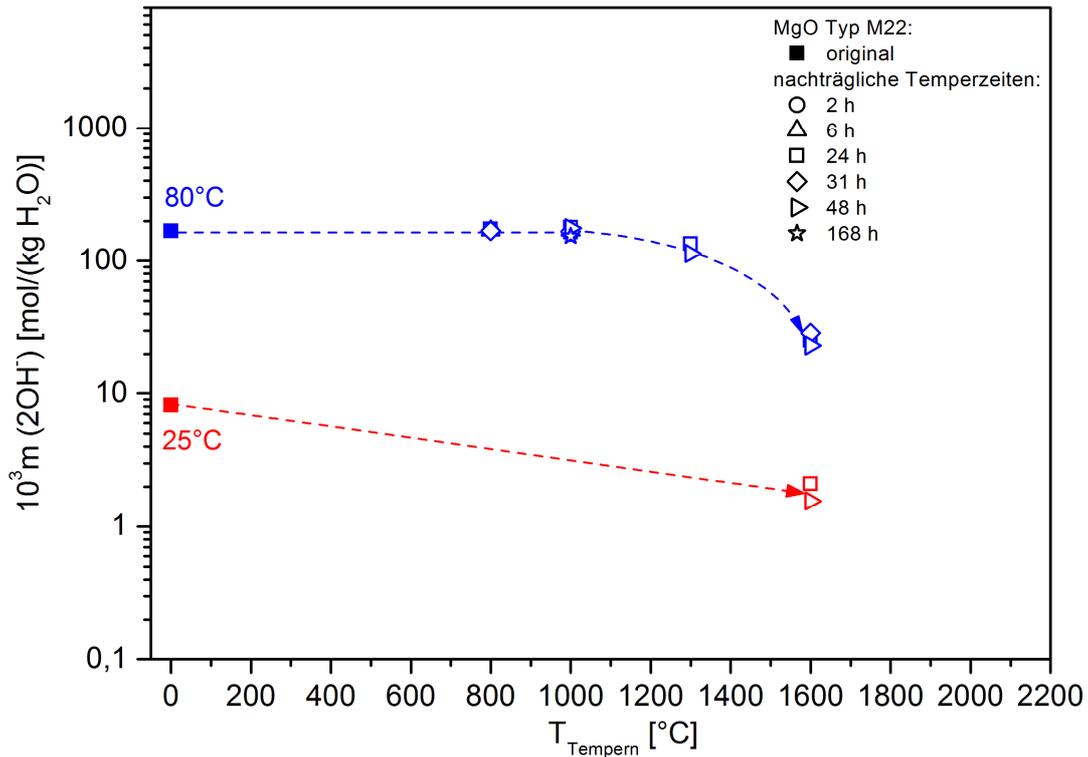


Abbildung 4-2: Einfluss von Temperatur und Dauer des nachträglichen Temperns von MgO auf die OH<sup>-</sup>-Lösungskonzentration nach 30-minütiger Suspendierung von MgO Typ M22 in 5 molaler MgCl<sub>2</sub>-Lösung bei 25 °C (rot) und 80 °C (blau); Trendlinien händig ergänzt.

Tabelle 4-2: Hydroxidionen-Lösungskonzentrationen von MgO (Typen M2923 bzw. M22) in 5 molaler MgCl<sub>2</sub>-Lösung bei 25 °C (mit Variation von Rührzeiten, Temperatur und Zeiten des nachträglichen Temperns) bzw. 80 °C (mit Variation von Temperatur und Zeiten des nachträglichen Temperns).

25 °C				80 °C			
$T_{\text{Tempere}}$ [°C]	$t_{\text{Tempere}}$ [h]	$t_{\text{Rühren}}$ [min]	$10^3 m(2\text{OH}^-)$ [mol/(kg H <sub>2</sub> O)]	$T_{\text{Tempere}}$ [°C]	$t_{\text{Tempere}}$ [min]	$t_{\text{Rühren}}$ [min]	$10^3 m(2\text{OH}^-)$ [mol/(kg H <sub>2</sub> O)]
<b>MgO Typ M2923</b>							
<i>original</i> (nicht getempert)		2	17,56				
		5	31,19				
		10	50,65				
		20	72,39				
		30	75,44				
		30	86,46				
		60	117,66				
		120	137,97				
		210	146,39				
		240	152,98				
		300	93,42				
		360	42,50				
		540	4,26				
	960	4,22					

25 °C				80 °C			
$T_{\text{Tempern}}$ [°C]	$t_{\text{Tempern}}$ [h]	$t_{\text{Rühren}}$ [min]	$10^3 m(2\text{OH}^-)$ [mol/(kg H <sub>2</sub> O)]	$T_{\text{Tempern}}$ [°C]	$t_{\text{Tempern}}$ [min]	$t_{\text{Rühren}}$ [min]	$10^3 m(2\text{OH}^-)$ [mol/(kg H <sub>2</sub> O)]
<b>MgO Typ M22</b>							
<i>original</i> (nicht getempert)		30	5,41	800	2	30	170,46
1600	24	10	0,64		6	30	169,96
		30	2,10		24	30	174,69
		120	3,00		31	30	169,51
		240	5,31	1000	2	30	162,35
		1440	13,87		6	30	169,88
		4320	4,04		24	30	165,47
1600	48	10	1,05		24	30	179,59
		30	1,56		31	30	166,59
		120	2,51		48	30	177,83
		1440	9,06		168	30	154,41
				1300	24	30	135,43
					48	30	113,69
				1600	24	30	25,30
					31	30	28,77
					48	30	23,14

### 4.3 Löslichkeitsgleichgewichte im System Mg(OH)<sub>2</sub>-MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O

#### 4.3.1 Isotherme bei 25 °C

Alle bei 25 °C erhaltenen Löslichkeitsdaten sind in Abbildung 4-3 dargestellt und in Tabelle 4-3 gelistet. Bei dieser Temperatur sind Mg(OH)<sub>2</sub> und die 3-1-8-Phase die thermodynamisch stabilen Bodenkörper. Mg(OH)<sub>2</sub> wurde als Bodenkörper aller OH<sup>-</sup>-Übersättigungsansätze in verdünnten MgCl<sub>2</sub>-Lösungen (0,5 und 1 molal) gefunden. Ab einer Konzentration von 1,5 molal MgCl<sub>2</sub> wird beim Abbau der anfangs klaren OH<sup>-</sup>-übersättigten Lösung die 3-1-8-Phase gebildet. Die jeweilig bestimmten Hydroxidionen-Lösungskonzentrationen zeigen in Abhängigkeit von der Reaktionszeit keine tendenziellen Änderungen und liegen bei  $(2,2 \pm 0,2)$  mmolal 2 OH<sup>-</sup> in 1,5 molal MgCl<sub>2</sub> bis  $(3,6 \pm 0,2)$  mmolal 2 OH<sup>-</sup> in 5,5 molal MgCl<sub>2</sub>. In den Suspensionsansätzen mit Vorgabe der 3-1-8-Phase in 1,5 bis 5,5 molalen MgCl<sub>2</sub>-Lösungen konnte dieser Phasenbestand über den gesamten Untersuchungszeitraum von fünf bis 1214 Tagen beobachtet werden. Alle zugehörigen Hydroxidionen-Lösungskonzentrationen liegen unabhängig von den Reaktionszeiten unterhalb derer aus der Übersättigung. In 1,5 molaler MgCl<sub>2</sub>-Lösung wurde im Suspensionsansatz mit Mg(OH)<sub>2</sub>-Vorgabe dieser Bodenkörper auch nach 57 bzw. 200 Tagen unverändert vorgefunden. Die zugehörige Hydroxidionen-Molalität liegt  $(1,05 \pm 0,07)$  mmolal 2 OH<sup>-</sup> unterhalb derer mit 3-1-8-Vorgabe nach 1214 Tagen  $(1,34 \pm 0,02)$  mmolal 2 OH<sup>-</sup>.

Der Koexistenzpunkt zwischen  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  und der 3-1-8-Phase ist im Bereich zwischen 1,5 molal  $\text{MgCl}_2$  ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$  als stabiler Bodenkörper mit der niedrigsten Hydroxidionen-Lösungskonzentration) und 2 molal  $\text{MgCl}_2$  (3-1-8-Phase mit der niedrigsten Hydroxidionen-Lösungskonzentration) zu vermuten. Damit kann der in der Literatur ([Newm 1955], [Robi 1909]) angegebene Bereich (34 Gew.-%  $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} = 1,99$  molal  $\text{MgCl}_2$ ) bestätigt werden.

Für die  $\text{OH}^-$ -Lösungskonzentrationen mit der 3-1-8-Phase als Bodenkörper aus Über- und Untersättigung konnte auch nach drei Jahren der Suspendierung bei 25 °C keine Annäherung festgestellt werden. Die so resultierende „Löslichkeitslücke“ beträgt etwa 0,75 mmolal  $2\text{OH}^-$  und liegt damit außerhalb des analytischen Fehlers der nasschemischen  $\text{OH}^-$ -Analyse ( $\pm 0,041$  mmolal  $2\text{OH}^-$ ). Damit konnten die von NEWMAN [Newm 1955] als stark streuend beschriebenen Löslichkeitsdaten für die 3-1-8-Phase bei 25 °C bestätigt werden.

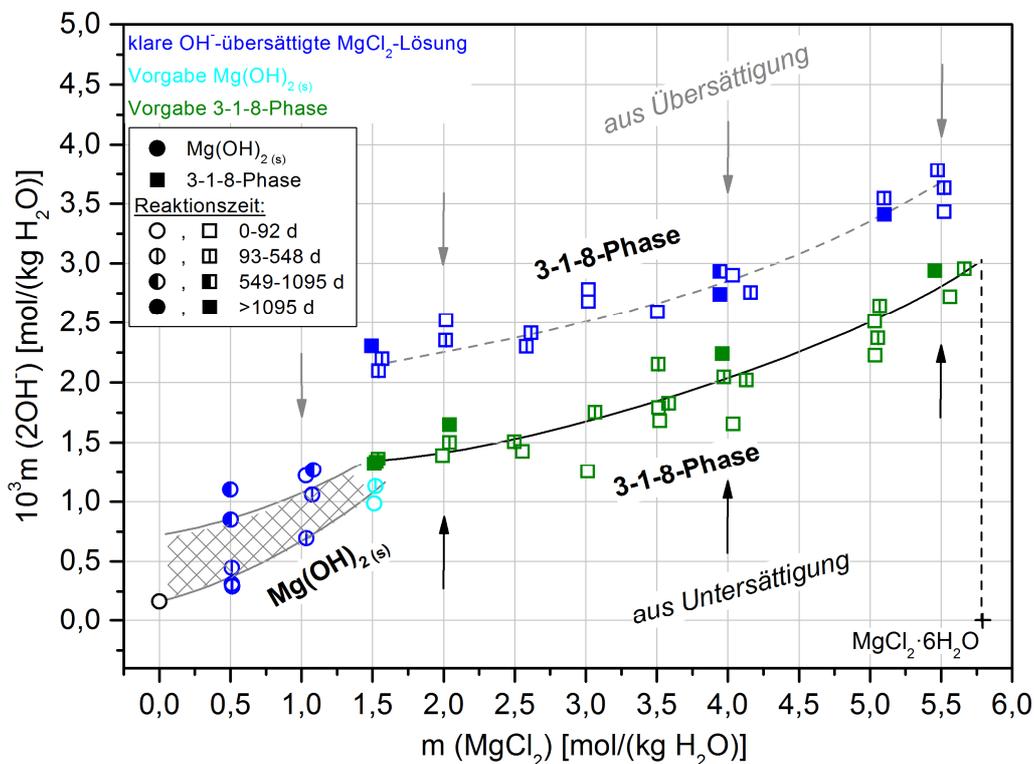


Abbildung 4-3: Zeitabhängige Gleichgewichtseinstellung im System  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  aus klarer  $\text{OH}^-$ -Übersättigung bzw. Suspensionsansätzen (Vorgabe  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  bzw. 3-1-8-Phase) nach fünf bis 1417 Tagen bei 25 °C; Trendlinien händig ergänzt.

Tabelle 4-3: Löslichkeitsdaten, Protonenkonzentrationen und  $-\log K_s$ -Werte im System  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ - $\text{MgCl}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$  nach Reaktionszeiten von fünf bis 1417 Tagen der Ansätze bei 25 °C (Die wahrscheinlich besten Löslichkeitswerte sind hervorgehoben. Die enthaltenen Protonenkonzentrationen und die  $-\log K_s$ -Werte werden in Kapitel 4.3.8 diskutiert.).

Nr.	Rkt.-zeit [d]	Lösung*				feste Phase	Nr.	Rkt.-zeit [d]	Lösung*				feste Phase
		[mol/(kg H <sub>2</sub> O)]		$-\lg \frac{m}{m^0}(\text{H}^+)$	$-\log K_s$				[mol/(kg H <sub>2</sub> O)]		$-\lg \frac{m}{m^0}(\text{H}^+)$	$-\log K_s$	
		<i>m</i> (MgCl <sub>2</sub> )	10 <sup>3</sup> <i>m</i> (2OH <sup>-</sup> )						<i>m</i> (MgCl <sub>2</sub> )	10 <sup>3</sup> <i>m</i> (2OH <sup>-</sup> )			
<b>aus klarer übersättigter Lösung:</b>						<b>Vorgabe Mg(OH)<sub>2</sub>:</b>							
1	126	0,51	0,29	-	-	Mg(OH) <sub>2</sub>	17	57	1,51	0,98	-	-	Mg(OH) <sub>2</sub>
	310	<b>0,51</b>	<b>0,45</b>	-	-	<b>Mg(OH)<sub>2</sub></b>		200	<b>1,52</b>	<b>1,13</b>	-	-	<b>Mg(OH)<sub>2</sub></b>
	975	0,50	1,10	-	-	Mg(OH) <sub>2</sub>	<b>Vorgabe 3-1-8-Phase:</b>						
	1172	0,51	-	9,05	17,28	Mg(OH) <sub>2</sub>	18	57	1,52	1,32	-	-	3-1-8
15	102	<b>0,51</b>	<b>0,31</b>	-	-	<b>Mg(OH)<sub>2</sub></b>		200	1,54	1,36	-	-	3-1-8
	763	0,50	0,85	-	-	Mg(OH) <sub>2</sub>		1214	<b>1,53</b>	<b>1,34</b>	9,02	26,20	<b>3-1-8</b>
2	15	1,03	1,22	-	-	Mg(OH) <sub>2</sub>	19	22	1,99	1,39	-	-	3-1-8
	361	1,08	1,06	-	-	Mg(OH) <sub>2</sub>		163	2,04	1,50	-	-	3-1-8
	1172	1,08	-	8,93	17,17	Mg(OH) <sub>2</sub>		276	2,49	1,50	-	-	3-1-8
16	104	<b>1,04</b>	<b>0,69</b>	-	-	<b>Mg(OH)<sub>2</sub></b>		1177	<b>2,04</b>	<b>1,65</b>	8,89	26,10	<b>3-1-8</b>
	763	1,08	1,27	-	-	Mg(OH) <sub>2</sub>	20	10	<b>2,56</b>	<b>1,43</b>	-	-	<b>3-1-8</b>
3	386	1,57	2,19	-	-	3-1-8	21	22	3,02	1,25	-	-	3-1-8
4	251	1,54	2,09	-	-	3-1-8		150	<b>3,07</b>	<b>1,75</b>	-	-	<b>3-1-8</b>
	1281	1,49	2,31	9,01	26,14	3-1-8	22	22	3,52	1,68	-	-	3-1-8
5	37	2,02	2,52	-	-	3-1-8		149	<b>3,58</b>	<b>1,83</b>	-	-	<b>3-1-8</b>
	174	2,02	2,35	-	-	3-1-8	23	5	3,51	1,79	-	-	3-1-8
6	399	2,62	2,41	-	-	3-1-8		432	3,51	2,15	-	-	3-1-8
7	177	2,58	2,30	-	-	3-1-8	28	122	<b>3,97</b>	<b>2,05</b>	-	-	<b>3-1-8</b>
8	20	3,02	2,68	-	-	3-1-8	24	24	4,04	1,65	-	-	3-1-8
	36	3,02	2,78	-	-	3-1-8		149	<b>4,13</b>	<b>2,02</b>	-	-	<b>3-1-8</b>
9	36	3,51	2,59	-	-	3-1-8		1172	3,96	2,24	8,71	26,09	3-1-8
10	37	4,04	2,90	-	-	3-1-8	25	10	5,04	2,22	-	-	3-1-8
11	174	4,16	2,76	-	-	3-1-8	26	5	5,04	2,51	-	-	3-1-8
	848	3,95	2,93	-	-	3-1-8		276	5,06	2,37	-	-	3-1-8
	1205	3,95	2,74	8,68	26,01	3-1-8		432	<b>5,07</b>	<b>2,64</b>	-	-	<b>3-1-8</b>
12	386	5,10	3,55	-	-	3-1-8	27	24	5,57	2,71	-	-	3-1-8
	1417	5,10	3,41	8,67	26,02	3-1-8		148	5,66	2,95	-	-	3-1-8
13	49	5,52	3,43	-	-	3-1-8		1172	<b>5,46</b>	<b>2,94</b>	8,74	26,21	<b>3-1-8</b>
	106	5,52	3,63	-	-	3-1-8							
	160	5,48	3,78	-	-	3-1-8							

\*... relativer analytischer Fehler: Mg<sup>2+</sup>-Konzentration ± 0,32 %, Cl<sup>-</sup>-Konzentration ± 0,55 %, OH<sup>-</sup>-Konzentration ± 0,5 %

Die Ursache für die bei 25 °C gefundene Lücke zwischen den Löslichkeitsdaten („Löslichkeitslücke“) der 3-1-8-Phase aus Über- und Untersättigung kann sowohl vom Festphasenbestand oder den Lösungskomponenten her resultieren. Erhöhte Löslichkeitsdaten ergeben sich u.a. aus:

- kolloidalen Lösungsbestandteilen
- unterschiedlichen Partikelgrößen des Bodenkörpers
- Anwesenheit von amorphen Festphasenanteilen
- Anwesenheit von Fremdphasen (hier neben der 3-1-8-Phase z.B. Ausgangsstoffe,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  oder weitere basische Magnesiumchlorid-Hydrate)

Zur Überprüfung, ob eventuell kolloidale Lösungsbestandteile für die „Löslichkeitslücke“ verantwortlich sein könnten, wurden die Lösungen aus der Übersättigung zunächst mittels Vakuumfiltration (Porendurchmesser 0,7  $\mu\text{m}$ ; nachfolgend als „konventionelle Vakuumfiltration“ bezeichnet) vom Bodenkörper abgetrennt. An diesen visuell klaren basischen Filtraten erfolgten Untersuchungen mittels dynamischer Lichtstreuung zum Vorliegen kolloiddisperser Lösungsbestandteile (Größenordnung zwischen 1 nm und 1  $\mu\text{m}$  [Brez 1993]).

Das Filtrat wurde mittels Photonen-Korrelations-Spektroskopie (= PCS) und Photonen-Kreuzkorrelations-Spektroskopie (= PCCS) vermessen. Im untersuchten Messbereich (ein bis 10000 nm) konnten jedoch keine kolloidalen Lösungsbestandteile nachgewiesen werden.

Daraufhin wurden die Lösungen aus der Übersättigung (Ansatz aus klarer, übersättigter, 3,5 molaler  $\text{MgCl}_2$ -Lösung) mittels Ultrafiltration über sehr feinporige (nm-Bereich) Membranfilter (Porendurchmessern von 3 kDa (~2,5 nm), 10 kDa (~4 nm) und 30 kDa (~10 nm) [Reed2013]) zentrifugiert. Nach der Ultrafiltration mit allen drei Porendurchmessern wurden in den Filtraten im Rahmen der experimentellen Streubreite von  $\pm 0,1$  mmolal  $2\text{OH}^-$  vergleichbare Hydroxidionen-Lösungskonzentrationen bestimmt wie mit der konventionellen Vakuumfiltration (Abb. 4-4).

Damit wird belegt, dass die Lösungen keine kolloidalen Bestandteile enthalten und mittels Vakuumfiltration (Porendurchmesser 700 nm) von den Bodenkörpern separiert werden können.

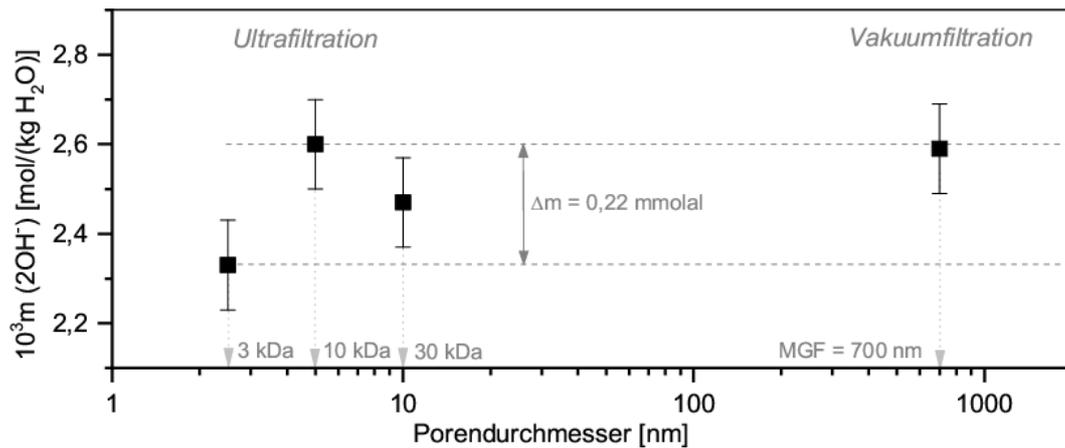


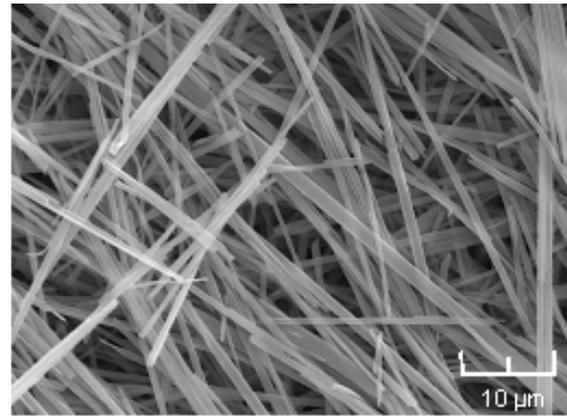
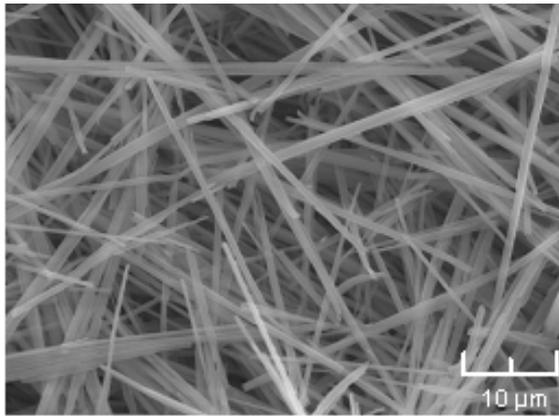
Abbildung 4-4: Hydroxidionen-Lösungskonzentrationen einer Lösungsprobe aus einem Übersättigungsansatz (Ansatz 9 aus klarer, OH-übersättigter 3,5 molaler  $\text{MgCl}_2$ -Lösung) in Abhängigkeit vom Porendurchmesser des jeweils verwendeten Filters bei 25 °C.

Zur Untersuchung des Bodenkörpers hinsichtlich unterschiedlicher Partikelgrößen und amorpher Anteile wurde der Filterkuchen eines Übersättigungsansatzes (Ansatz 9) geteilt. Ein Teil wurde mit kaltem destilliertem Wasser aufsuspendiert (übliche Methode zur Reinigung und Trocknung anfallender Bodenkörper, Kap. 6.6), der andere Teil mit kalter verdünnter Salzsäure-Lösung ( $c = 2 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ ). Das Aufsuspendieren in 200 mL kalter Salzsäure-Lösung bewirkt ein Auflösen amorpher Anteile der Bodenkörper-Phase 3-1-8. Die daraufhin noch anhaftende Feuchte wurde durch erneutes Aufsuspendieren der jeweiligen Filterkuchenteile in kaltem Ethanol ( $T < 5 \text{ °C}$ ) und anschließender Vakuumfiltration entfernt.

Die REM-Aufnahmen der unterschiedlich gereinigten Bodenkörper zeigen keine Unterschiede und weisen die für die 3-1-8-Phase typischen dünnen, sehr langen Nadeln auf (Abb. 4-5). Folglich wurden durch die Reinigung mit verdünnter Salzsäure-Lösung keine amorphen Phasenbestandteile entfernt. Auch sind in den REM-Aufnahmen keine Fremdphasen mit einer von der 3-1-8-Phase abweichenden Morphologie (z.B.  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) erkennbar. Die jeweils zugehörigen Röntgenpulverdiffraktogramme (Abb. 4-6) zeigen ebenfalls ausschließlich die 3-1-8-Phase.

Auch die Diffraktogramme weiterer Bodenkörper aus den Übersättigungsansätzen in (1,5 bis 5,5) molalen  $\text{MgCl}_2$ -Lösungen bei 25 °C (Abb. A-1 in Anhang A) weisen ausschließlich den Phasenbestand der 3-1-8-Phase auf.

Die Anwesenheit amorpher Festphasenbestandteile sowie Fremdphasen als Ursache für die zu hohen Löslichkeitsdaten der 3-1-8-Phase aus der Übersättigung können folglich ausgeschlossen werden.



a) mit  $\text{HCl}_{(\text{aq})}$  ( $c = 2 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ ) gewaschen

b) mit dest.  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen

Abbildung 4-5: REM-Aufnahmen der unterschiedlich gereinigten 3-1-8-Phasen aus einem Übersättigungsansatz bei  $25^\circ\text{C}$ .

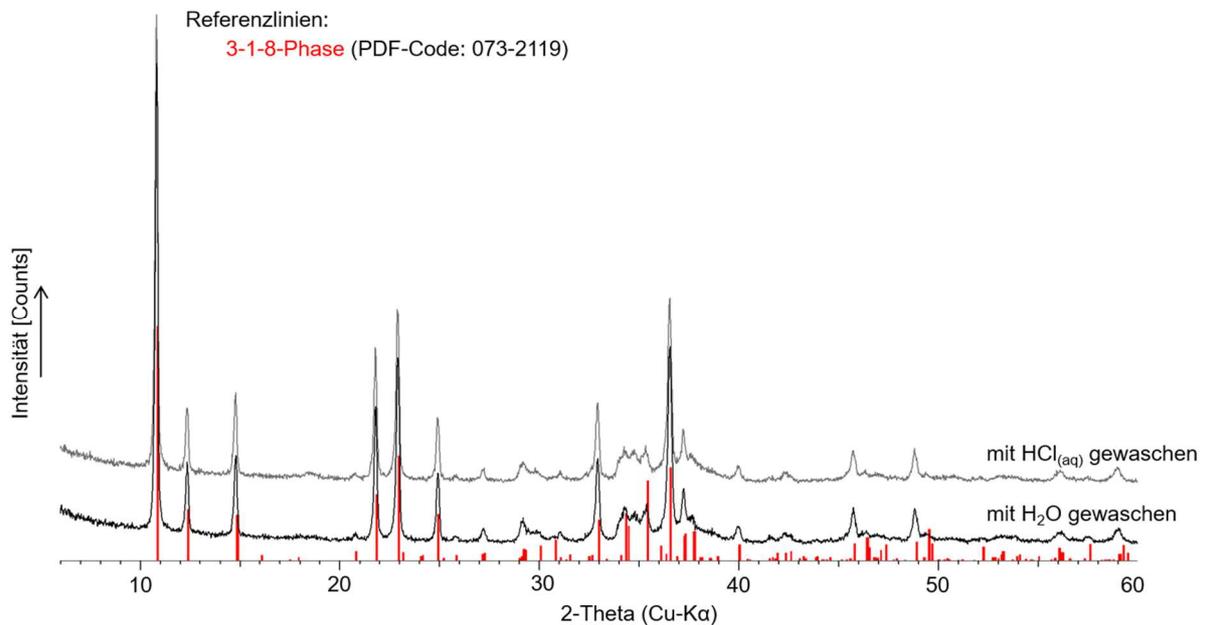


Abbildung 4-6: Pulverdiffraktogramme der gereinigten Bodenkörper aus einem Übersättigungsansatz bei  $25^\circ\text{C}$ : Filterkuchen mit kaltem, dest.  $\text{H}_2\text{O}$  und kalter, verdünnter Salzsäure-Lösung ( $c = 2 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ ) aufsuspendiert; Messungen erfolgten am D8 Discover, Schrittweite  $0,023^\circ$ ; Zählrate  $0,3 \text{ s}$ .

Bei genauer Betrachtung der Diffraktogramme der 3-1-8-Phase aus Übersättigung und Untersättigung sind im Bereich von  $29^\circ$  bis  $31^\circ$  2-Theta und  $34^\circ$  bis  $36^\circ$  2-Theta Unterschiede erkennbar, die in Abbildung 4-7 gezeigt sind. In den Diffraktogrammen aus der Übersättigung sind in diesem Bereich die Reflexe der 3-1-8-Phase überlagert und erscheinen als Berg (Abb. 4-7 d, e). Dabei handelt es sich jedoch nicht um einen röntgenamorphen Anteil, da sich ein solcher immer als breiter Berg über den 2-Theta-Bereich  $< 30^\circ$  erstreckt. Die Ursache für die Reflexüberlagerungen im o. g. Bereich kann in Mikrostruktur-Defekten der 3-1-8-Phase liegen. Diese wurden bereits von DE WOLFF ET AL. [deWo 1953] im Zusammenhang mit der

Kristallstrukturbestimmung dieser Phase aus Pulverdaten erwähnt. Die Kristallstruktur der 3-1-8-Phase (Kap. 3.2.4 Abb. 3-13a) besitzt die für Hydroxid-Salze typische Schichtstruktur. Treten in dieser Struktur lokale Versetzungen in der Schichtabfolge auf, kann es zum Verschwinden von Reflexlagen, deren Verschiebung oder auch zu neuen Reflexen im entsprechenden 2-Theta-Winkelbereich kommen. Vergleichbare Strukturdefekte sind auch schon für die basischen Nickelchlorid-Hydrate im Zusammenhang mit deren Strukturbestimmung beschrieben worden [Bett 2015a].

Eine detaillierte Untersuchung zur Beschreibung dieser lokalen Strukturdefekte stellt ein spezielles Gebiet der Kristallstrukturanalytik dar und kann an dieser Stelle nicht weiterverfolgt werden. Jedoch werden diese Defekte als Ursache für das unterschiedliche Löslichkeitsverhalten der 3-1-8-Phase angesehen, da alle anderen (oben beschriebenen) Untersuchungen zur Festphase wie auch zur Lösung keine diesbezüglichen Anhaltspunkte lieferten. Die 3-1-8-Phase, welche sich aus Hydroxid-übersättigter Lösung bei 25 °C bildet, weist offensichtlich Strukturdefekte auf, die etwas höhere OH-Lösungskonzentrationen bewirken im Vergleich zur 3-1-8-Phase, die scheinbar weniger oder keine Strukturdefekte nach der Gleichgewichtseinstellung aus der Untersättigung aufweist.

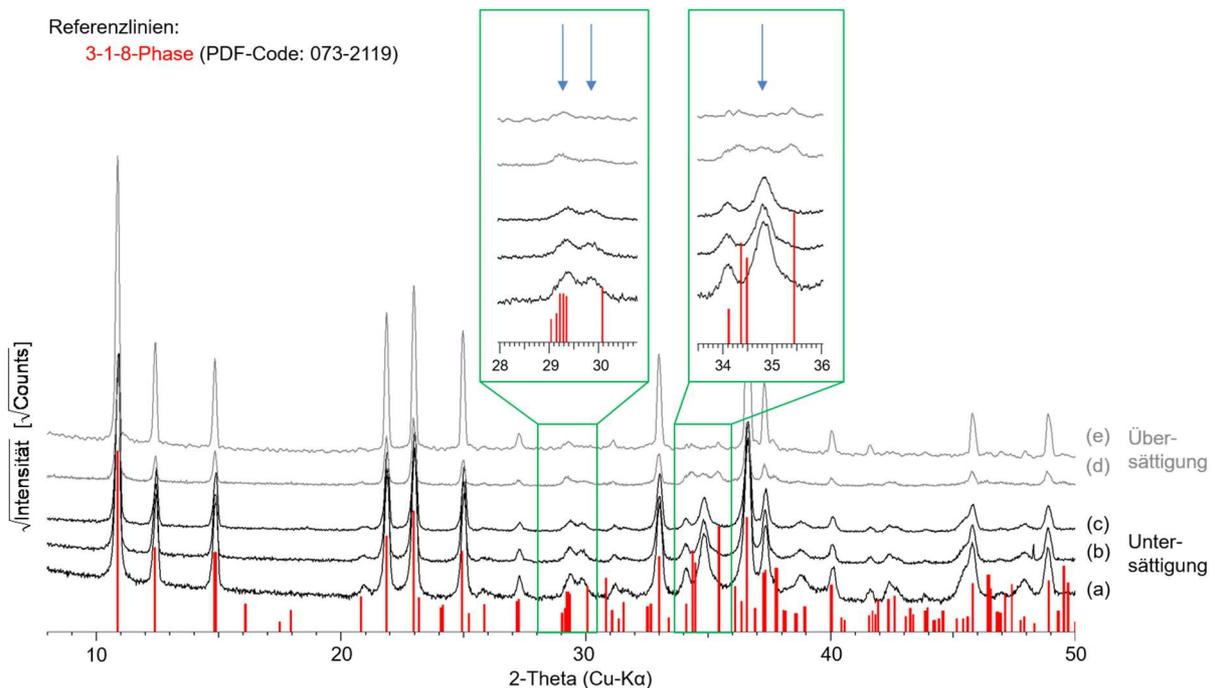


Abbildung 4-7: Pulverdiffraktogramme der 3-1-8-Phase gebildet aus der Untersättigung [Vorgabe 3-1-8-Phase in a) 5,8 molale  $\text{MgCl}_2$ -Lösung bei 80 °C {Ansatz-Nr. 20}, b) 5,5 molale  $\text{MgCl}_2$ -Lösung bei 100 °C {Ansatz-Nr. 7}, c) 4,5 molale  $\text{MgCl}_2$ -Lösung bei 80 °C {Ansatz-Nr. 18}] und Übersättigung [klare OH-übersättigte  $\text{MgCl}_2$ -Lösung bei 25 °C in d) 3,5 molal {Ansatz-Nr. 9} und e) in 4 molal {Ansatz-Nr. 11}]; Messungen erfolgten am D8 Discover, Schrittweite 0,023°, Zählrate 0,2 s.

### 4.3.2 Isotherme bei 40 °C

Die Ergebnisse bei 40 °C nach vier bis 1381 Tagen sind in Tabelle 4-4 gelistet und in Abbildung 4-8 graphisch veranschaulicht. Auch bei dieser Temperatur sind  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  und die 3-1-8-Phase die thermodynamisch stabilen Bodenkörper.  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  wurde lediglich aus Übersättigungsansätzen bis einschließlich 1,5 molal  $\text{MgCl}_2$  erhalten. Für die 3-1-8-Phase wurden die Löslichkeitsdaten sowohl aus Über- und Untersättigung (Vorgabe der 3-1-8-Phase) eingestellt. Im Bereich von 2 bis 5,5 molal  $\text{MgCl}_2$  liegt die 3-1-8-Phase in den Lösungen vor. Allerdings weisen die bestimmten  $\text{OH}^-$ -Lösungskonzentrationen insgesamt eine sehr starke Streuung auf.

Der Schnittpunkt der Kurvenabschnitte von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  und der 3-1-8-Phase lässt den Koexistenzpunkt zwischen beiden Bodenkörpern im Bereich von 1,5 molal bis 2 molal  $\text{MgCl}_2$  erwarten. Aufgrund der höheren Löslichkeit von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  und der 3-1-8-Phase bei 40 °C sollte der Koexistenzpunkt bei einer etwas höheren  $\text{MgCl}_2$ -Konzentration im Vergleich zu 25 °C liegen.

In 2 molaler  $\text{MgCl}_2$ -Lösung konnte nach vier Tagen die 5-1-8-Phase als Intermediat beobachtet werden, welche sich im weiteren zeitlichen Verlauf bei weiterem Abbau der  $\text{OH}^-$ -Übersättigung in die 3-1-8-Phase umwandelte. Damit kann die bereits bei früheren gleichartigen Untersuchungen ([Oest 2009] bei 25 °C und 40 °C sowie [Feit 1926], [Feit 1944], [Cole 1955], [Newm 1955]) beschriebene Metastabilität der 5-1-8-Phase im System bestätigt werden.

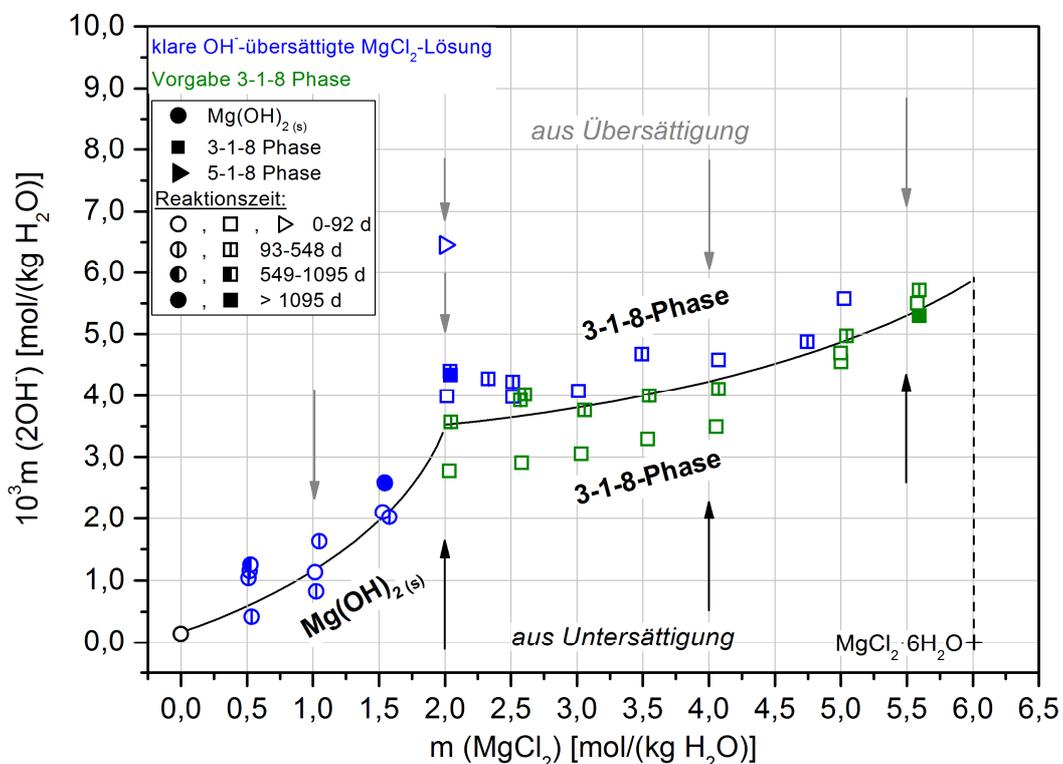


Abbildung 4-8: Zeitabhängige Gleichgewichtseinstellung im System  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  aus klarer  $\text{OH}^-$ -Übersättigung bzw. Suspensionsansätzen (Vorgabe 3-1-8-Phase) nach vier bis 1381 Tagen bei 40 °C; Trendlinien händig ergänzt.

Tabelle 4-4: Löslichkeitsdaten, Protonenkonzentrationen und  $-\log K_s$ -Werte im System  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  nach Reaktionszeiten von vier bis 2148 Tagen der Ansätze bei 40 °C (Die wahrscheinlich besten Löslichkeitswerte sind hervorgehoben. Die enthaltenen Protonenkonzentrationen und  $-\log K_s$ -Werte werden in Kapitel 4.3.8 diskutiert.).

Nr.	Rkt.-zeit [d]	Lösung*			$-\log K_s$	feste Phase	Nr.	Rkt.-zeit [d]	Lösung*			$-\log K_s$	feste Phase
		[mol/(kg H <sub>2</sub> O)]		$-\lg \frac{m}{m^0}(\text{H}^+)$					[mol/(kg H <sub>2</sub> O)]		$-\lg \frac{m}{m^0}(\text{H}^+)$		
		<i>m</i> (MgCl <sub>2</sub> )	10 <sup>3</sup> <i>m</i> (2OH <sup>-</sup> )					<i>m</i> (MgCl <sub>2</sub> )	10 <sup>3</sup> <i>m</i> (2OH <sup>-</sup> )				
<b>aus klarer übersättigter Lösung:</b>							<b>Vorgabe 3-1-8-Phase:</b>						
1	124	0,51	1,04	-	-	Mg(OH) <sub>2</sub>	14	22	2,03	2,77	-	-	3-1-8
	371	0,53	1,15	-	-	Mg(OH) <sub>2</sub>		215	<b>2,05</b>	<b>3,56</b>	-	-	<b>3-1-8</b>
	988	0,53	1,25	-	-	Mg(OH) <sub>2</sub>	15	27	2,58	2,90	-	-	3-1-8
	2140	0,53	-	8,41	15,99	Mg(OH) <sub>2</sub>		332	<b>2,57</b>	<b>3,92</b>	-	-	<b>3-1-8</b>
11	166	<b>0,54</b>	<b>0,42</b>	-	-	<b>Mg(OH)<sub>2</sub></b>	16	259	<b>2,61</b>	<b>4,02</b>	-	-	<b>3-1-8</b>
2	29	1,02	1,13	-	-	Mg(OH) <sub>2</sub>	17	22	3,03	3,05	-	-	3-1-8
	387	<b>1,05</b>	<b>1,63</b>	-	-	<b>Mg(OH)<sub>2</sub></b>		211	<b>3,06</b>	<b>3,76</b>	-	-	<b>3-1-8</b>
	2148	<b>1,05</b>	-	8,28	15,82	Mg(OH) <sub>2</sub>		1931	3,06	-	8,34	24,73	3-1-8
12	164	<b>1,03</b>	<b>0,83</b>	-	-	<b>Mg(OH)<sub>2</sub></b>	18	22	3,54	3,29	-	-	3-1-8
	1885	1,03	-	8,24	15,74	Mg(OH) <sub>2</sub>		211	<b>3,55</b>	<b>3,99</b>	-	-	<b>3-1-8</b>
3	23	1,53	2,10	-	-	Mg(OH) <sub>2</sub>		1931	3,55	-	8,28	24,66	3-1-8
	379	1,55	2,59	-	-	Mg(OH) <sub>2</sub>	19	24	4,06	3,49	-	-	3-1-8
	1381	<b>1,55</b>	<b>2,58</b>	8,29	15,87	<b>Mg(OH)<sub>2</sub></b>		211	<b>4,08</b>	<b>4,10</b>	-	-	<b>3-1-8</b>
13	159	<b>1,58</b>	<b>2,02</b>	-	-	<b>Mg(OH)<sub>2</sub></b>		1931	4,08	-	8,28	24,74	3-1-8
4	51	2,02	3,98	-	-	3-1-8	20	27	5,00	4,69	-	-	3-1-8
5	4	2,00	6,45	-	-	5-1-8 <sup>#</sup>	21	21	5,00	4,55	-	-	3-1-8
	279	2,04	4,39	-	-	3-1-8		261	<b>5,05</b>	<b>4,97</b>	-	-	<b>3-1-8</b>
	1281	2,04	4,34	-	-	3-1-8	22	24	5,58	5,49	-	-	3-1-8
6	50	2,52	3,98	-	-	3-1-8		212	5,59	5,70	-	-	3-1-8
	159	2,52	4,22	-	-	3-1-8		1172	<b>5,59</b>	<b>5,30</b>	-	-	<b>3-1-8</b>
	405	2,33	6,27	-	-	3-1-8							
7	43	3,01	4,07	-	-	3-1-8							
8	405	3,49	4,67	-	-	3-1-8							
9	43	4,07	4,58	-	-	3-1-8							
10	43	5,03	5,57	-	-	3-1-8							
	405	4,75	4,87	-	-	3-1-8							

#... metastabiler Bodenkörper

\*... relativer analytischer Fehler: Mg<sup>2+</sup>-Konzentration ± 0,32 %, Cl<sup>-</sup>-Konzentration ± 0,55 %, OH<sup>-</sup>-Konzentration ± 0,5 %;

### 4.3.3 Isotherme bei 60 °C

Die Ergebnisse der Löslichkeitsuntersuchungen nach 205 bis 318 Tagen bei 60 °C sind in Tabelle 4-5 zusammengefasst und in Abbildung 4-9 dargestellt. Neben  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  und der 3-1-8-Phase liegt die 2-1-4-Phase als weiterer thermodynamisch stabiler Bodenkörper vor. Die Löslichkeitsdaten für  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  und die 3-1-8-Phase wurden aus der Über- und Untersättigung (Vorgabe von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  bzw. Vorgabe einer 3-1-8-Phase) erhalten, die der 2-1-4-Phase nur aus der Untersättigung. Im Konzentrationsbereich von Null bis 2,5 molal  $\text{MgCl}_2$  liegt  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  als Bodenkörper mit den geringsten Hydroxid-Lösungskonzentrationen vor. In 2,5 molaler  $\text{MgCl}_2$ -Lösung wurde die 3-1-8-Phase aus der klaren Übersättigungslösung erhalten, allerdings bei einer höheren  $\text{OH}^-$ -Lösungskonzentration (8,57 mmolal  $2 \text{ OH}^-$ ) im Vergleich zu  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  (6,63 mmolal  $2 \text{ OH}^-$ ). Folglich liegt die 3-1-8-Phase in 2,5 molaler  $\text{MgCl}_2$ -Lösung metastabil vor.

Der Koexistenzpunkt von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  und der 3-1-8-Phase ist aufgrund der Ergebnisse im Bereich von 2,5 bis 3,0 molal  $\text{MgCl}_2$  zu erwarten. Zwischen 5,0 und 5,4 molal  $\text{MgCl}_2$  findet ein erneuter Bodenkörperwechsel statt. Die bis dahin auftretende 3-1-8-Phase wird von der 2-1-4-Phase abgelöst (Abb. 4-9). In 5,8 molaler  $\text{MgCl}_2$ -Lösung weist die 2-1-4-Phase eine deutlich niedrigere Hydroxid-Lösungskonzentration auf als die 3-1-8-Phase. Letztere ist damit metastabil ab dieser hohen  $\text{MgCl}_2$ -Konzentration.

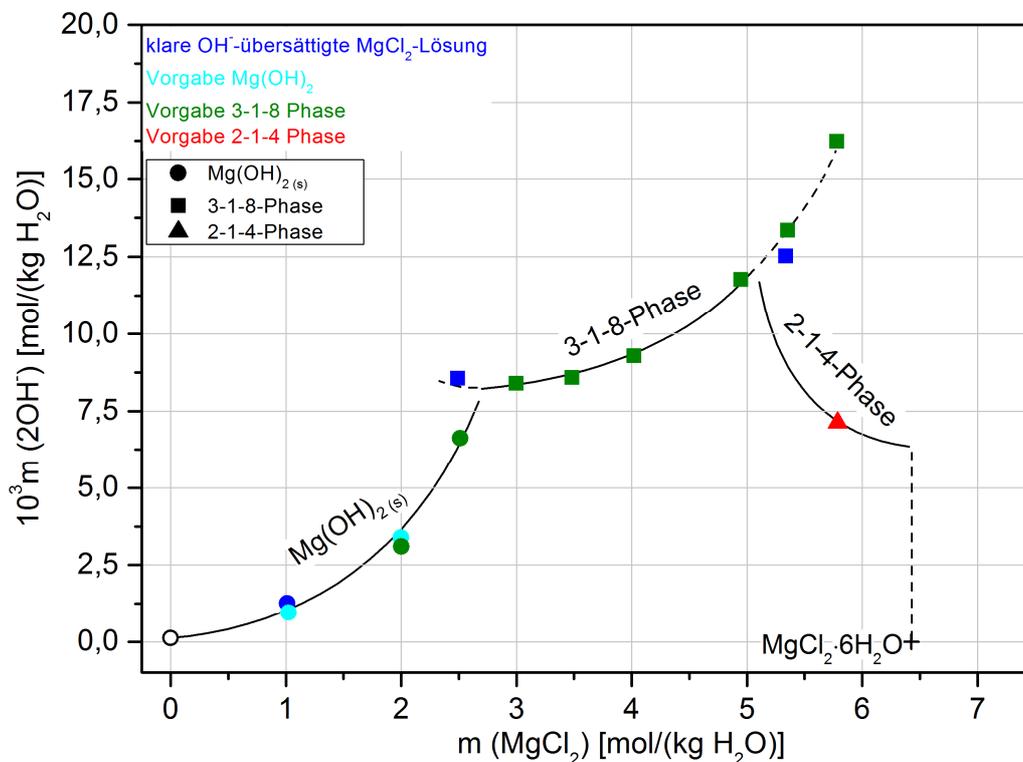


Abbildung 4-9: Löslichkeitsdaten im System  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  aus klarer  $\text{OH}^-$ -Übersättigung bzw. Suspensionsansätzen (Vorgabe  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , 3-1-8- bzw. 2-1-4-Phase) nach 205 bis 318 Tagen bei 60 °C; Trendlinien händig ergänzt.

### 4.3 Löslichkeitsgleichgewichte im System Mg(OH)<sub>2</sub>-MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O

Tabelle 4-5: Löslichkeitsdaten, Protonenkonzentrationen und -log K<sub>s</sub>-Werte im System Mg(OH)<sub>2</sub>-MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O nach Reaktionszeiten von 205 bis 1830 Tagen der Ansätze bei 60 °C (Die wahrscheinlich besten Löslichkeitswerte sind hervorgehoben. Die enthaltenen Protonenkonzentrationen und die -log K<sub>s</sub>-Werte werden in Kapitel 4.3.8 diskutiert.).

Nr.	Rkt.-zeit [d]	Lösung*		-lg $\frac{m}{m^0}(\text{H}^+)$	-log K <sub>s</sub>	feste Phase
		[mol/(kg H <sub>2</sub> O)]				
		m (MgCl <sub>2</sub> )	10 <sup>3</sup> m (2OH <sup>-</sup> )			
<b>aus klarer übersättigter Lösung:</b>						
1	260	1,01	1,26	-	-	Mg(OH) <sub>2</sub>
	1830	1,01	-	7,83	14,90	Mg(OH) <sub>2</sub>
2	224	2,49	8,57	-	-	3-1-8
3	260	5,34	12,53	-	-	3-1-8
<b>Vorgabe Mg(OH)<sub>2</sub>:</b>						
4	221	1,02	0,96	-	-	Mg(OH) <sub>2</sub>
	1791	-	-	7,83	14,90	Mg(OH) <sub>2</sub>
5	227	1,99	3,39	-	-	Mg(OH) <sub>2</sub>
	1788	1,99	-	7,86	14,94	Mg(OH) <sub>2</sub>
<b>Vorgabe 3-1-8-Phase:</b>						
6	222	2,00	3,11	-	-	Mg(OH) <sub>2</sub>
	1790	2,00	-	7,86	14,95	Mg(OH) <sub>2</sub>
7	212	2,51	6,63	-	-	Mg(OH) <sub>2</sub>
	1774	2,51	-	7,87	14,93	Mg(OH) <sub>2</sub>
8	205	2,99	8,41	-	-	3-1-8
	1774	2,99	-	7,78	22,85	3-1-8
9	212	3,48	8,59	-	-	3-1-8
	1774	3,48	-	7,80	22,99	3-1-8
10	205	4,02	9,29	-	-	3-1-8
	1774	4,02	-	7,77	22,95	3-1-8
11	205	4,95	11,77	-	-	3-1-8
	1774	4,95	-	7,83	23,15	3-1-8
12	229	5,35	13,36	-	-	3-1-8
	1790	5,35	-	7,88	23,24	3-1-8
13	212	5,78	16,24	-	-	3-1-8
	1774	5,78	-	7,85	23,10	3-1-8
<b>Vorgabe 2-1-4-Phase:</b>						
14	318	5,79	7,13	-	-	2-1-4
	1081	5,79	-	7,71	32,95	2-1-4

\*...relativer analytischer Fehler: Mg<sup>2+</sup>-Konzentration ± 0,32 %, Cl<sup>-</sup>-Konzentration ± 0,55 %, OH<sup>-</sup>-Konzentration ± 0,5 %

#### 4.3.4 Isotherme bei 80 °C

Die Ergebnisse für 80 °C sind in Tabelle 4-6 gelistet und in Abbildung 4-10 graphisch veranschaulicht. Mg(OH)<sub>2</sub>, die 3-1-8- und 2-1-4-Phase sind die stabilen Bodenkörper der 80 °C-Isotherme. Die Löslichkeitsgleichgewichte für Mg(OH)<sub>2</sub> und die 2-1-4-Phase wurden nur aus der Übersättigung in Suspensionsansätzen eingestellt (stöchiometrische Vorgabe von MgO und MgCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O bzw. Vorgabe 3-1-8-Phase). Für die 3-1-8-Phase erfolgte diese Einstellung zusätzlich aus der Untersättigung (Vorgabe des gleichartigen Bodenkörpers).

Bis 3,2 molal MgCl<sub>2</sub> konnte Mg(OH)<sub>2</sub> als Bodenkörper gefunden werden. Bei höheren MgCl<sub>2</sub>-Konzentrationen schließt sich wiederum die 3-1-8-Phase bis 5,79 molal MgCl<sub>2</sub> an. Der Koexistenzpunkt von Mg(OH)<sub>2</sub> und der 3-1-8-Phase wird im Bereich zwischen 3,2 und 4 molal

$\text{MgCl}_2$  vermutet. In 5,82 molaler  $\text{MgCl}_2$ -Lösung wurde neben der 3-1-8- auch die 2-1-4-Phase röntgenographisch im Bodenkörper nachgewiesen (Abb. 4-11), sodass hier der Zweisalzpunkt experimentell durch die stöchiometrische Vorgabe von  $\text{MgO} : \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O}$  im Verhältnis 9:1:7 gefunden wurde. Im Gegensatz zur 3-1-8-Phase fällt die Hydroxid-Lösungskonzentration der 2-1-4-Phase (bei 60 °C wie auch 80 °C) bis zum Erreichen der  $\text{MgCl}_2$ -Sättigung ab. Das Existenzgebiet der 2-1-4-Phase wird bei 80 °C durch  $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  mit  $m(\text{MgCl}_2) = 6,9$  molal begrenzt.

Die metastabile 5-1-8-Phase wurde im Verlauf der Löslichkeitsuntersuchungen in einem Ansatz (stöchiometrische Vorgabe  $\text{MgO} : \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O}$  im Verhältnis 9:1:7) mit 4 molaler  $\text{MgCl}_2$ -Lösung zwischenzeitlich (nach 28 Tagen) als Bodenkörper mit einer zugehörigen Lösungskonzentration von 39,1 mmolal  $2\text{OH}^-$  identifiziert.

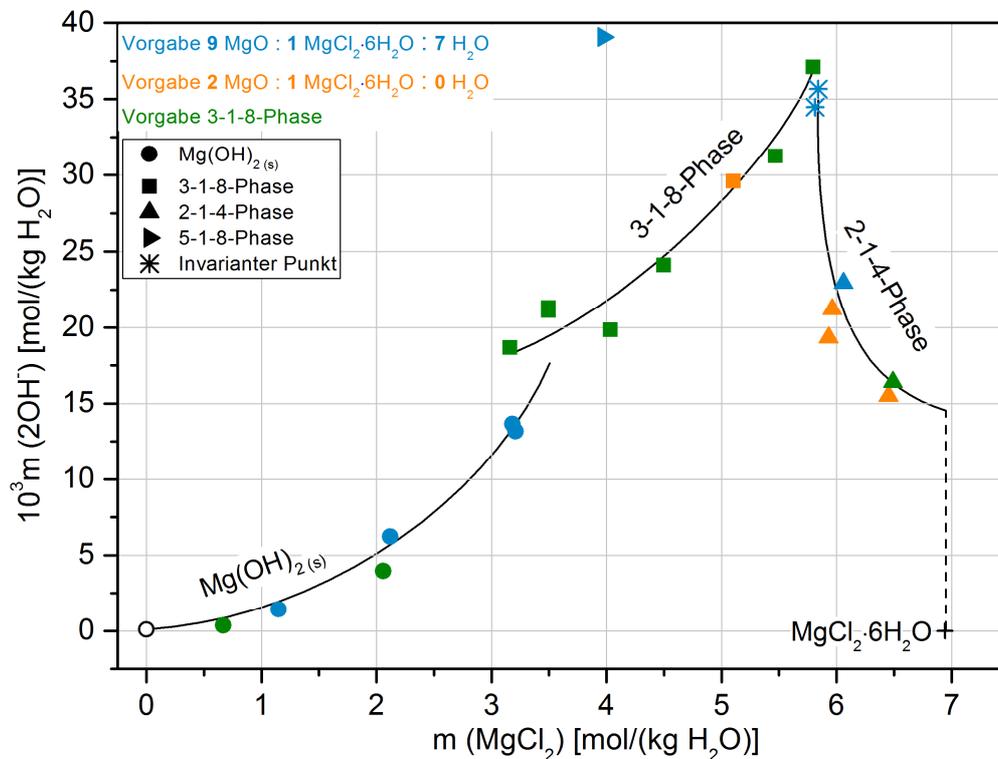


Abbildung 4-10: Löslichkeitsdaten im System  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  aus Suspensionsansätzen nach 14 bis 53 Tagen bei 80 °C; Trendlinien händig ergänzt.

Tabelle 4-6: Löslichkeitsdaten im System  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  nach Reaktionszeiten von 14 bis 53 Tagen der Ansätze bei 80 °C.

Nr.	Rkt.-zeit [d]	Lösung* [mol/(kg H <sub>2</sub> O)]		feste Phase
		$m(\text{MgCl}_2)$	$10^3 m(2\text{OH}^-)$	
<b>Vorgabe 9MgO : 1MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O : 7H<sub>2</sub>O:</b>				
1	28	1,15	1,42	$\text{Mg}(\text{OH})_2$
2	26	2,12	6,22	$\text{Mg}(\text{OH})_2$
4	41	3,18	13,16	$\text{Mg}(\text{OH})_2$
5	41	3,21	13,19	$\text{Mg}(\text{OH})_2$
9	28	3,97	39,08	5-1-8 <sup>#</sup>

#### 4.3 Löslichkeitsgleichgewichte im System $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$

Nr.	Rkt.-zeit [d]	Lösung* [mol/(kg $\text{H}_2\text{O}$ )]		feste Phase
		$m$ ( $\text{MgCl}_2$ )	$10^3 m$ ( $2\text{OH}^-$ )	
6	41	5,82	34,47	3-1-8 + 2-1-4
7	41	5,84	35,67	3-1-8 + 2-1-4
8	30	6,06	22,95	2-1-4
<b>Vorgabe <math>2\text{MgO} : 1\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}</math>:</b>				
10	53	5,10	29,59	3-1-8
12	53	5,93	19,34	2-1-4
11	53	5,96	21,23	2-1-4
13	28	6,45	15,51	2-1-4
<b>Vorgabe 3-1-8-Phase:</b>				
14	17	0,67	0,37	$\text{Mg}(\text{OH})_2$
15	17	2,06	3,98	$\text{Mg}(\text{OH})_2$
16	17	3,16	18,67	3-1-8
17	17	4,03	19,84	3-1-8
18	17	4,49	24,12	3-1-8
19	17	5,47	31,25	3-1-8
20	17	5,79	37,11	3-1-8
21	17	6,49	16,43	2-1-4
22	14	3,49	21,12	3-1-8
23	14	3,49	21,43	3-1-8

#... metastabiler Bodenkörper

\*... relativer analytischer Fehler:  $\text{Mg}^{2+}$ -Konzentration  $\pm 0,32\%$ , Cl-Konzentration  $\pm 0,55\%$ , OH-Konzentration  $\pm 0,5\%$

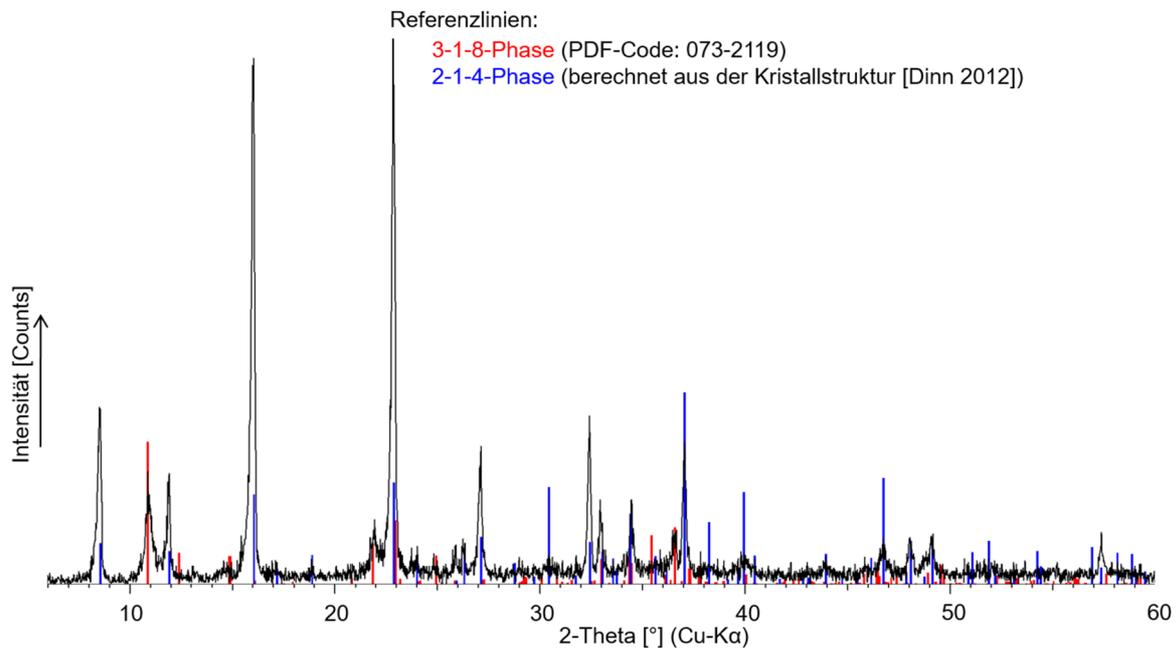


Abbildung 4-11: Pulverdiffraktogramm des Bodenkörpers in 5,82 molaler  $\text{MgCl}_2$ -Lösung bei  $80\text{ }^\circ\text{C}$ ; Messung erfolgte am D5000, Schrittweite  $0,02^\circ$ , Zählrate 1 s.

#### 4.3.5 Isotherme bei $100\text{ }^\circ\text{C}$

Die Ergebnisse nach neun bis 33 Tagen bei  $100\text{ }^\circ\text{C}$  sind in Abbildung 4-12 und Tabelle 4-7 dargestellt.  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , die 9-1-4- und die 2-1-4-Phase sind die thermodynamisch stabilen Bodenkörper dieser Isothermen. Für die 3-1-8-Phase konnte bei  $100\text{ }^\circ\text{C}$  ein metastabiles Auftreten beobachtet werden (bei  $25\text{ }^\circ\text{C}$  bis  $80\text{ }^\circ\text{C}$  ausschließlich stabil vorliegender

Bodenkörper). Die Löslichkeitsgleichgewichte wurden aus der Übersättigung in Suspensionsansätzen (Vorgabe der 3-1-8-Phase, Vorgabe von getempertem  $\text{MgO}$ ) eingestellt, für die 9-1-4- bzw. 2-1-4-Phase auch aus der Untersättigung (Vorgabe der 9-1-4- bzw. 2-1-4-Phase).

Bis 3,54 molal  $\text{MgCl}_2$  bildet  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  den Bodenkörper im verdünnten  $\text{MgCl}_2$ -Konzentrationsbereich. In den konzentrierten  $\text{MgCl}_2$ -Lösungen wird dieser von der 9-1-4-Phase als stabiler Bodenkörper ersetzt. Der Koexistenzpunkt zwischen  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  und der 9-1-4-Phase wurde experimentell in 4 molaler  $\text{MgCl}_2$ -Lösung bestimmt (Vorgabe von getempertem  $\text{MgO}$  bzw. der 2-1-4-Phase). In den entsprechenden Pulverdiffraktogrammen der Bodenkörper waren beide Phasen deutlich unterscheidbar (Abb. 4-14a). Die 9-1-4-Phase wird in sehr konzentrierten  $\text{MgCl}_2$ -Lösung von der 2-1-4-Phase abgelöst. Dessen Existenzgebiet wird mit dem Erreichen der Sättigung an  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  bei 7,69 molal  $\text{MgCl}_2$  begrenzt. Der Schnittpunkt der Kurvenabschnitte von der 9-1-4- und 2-1-4-Phase lässt den Koexistenzpunkt zwischen beiden Bodenkörpern im Bereich von 5,2 und 5,7 molal  $\text{MgCl}_2$  erwarten.

Für die bei 100 °C metastabil auftretende 3-1-8-Phase konnten  $\text{OH}^-$ -Lösungskonzentrationen im Bereich von 4,49 molal bis 5,52 molal  $\text{MgCl}_2$  durch Vorgabe dieser Phase (aus einem früheren Übersättigungsansatz) erhalten werden.

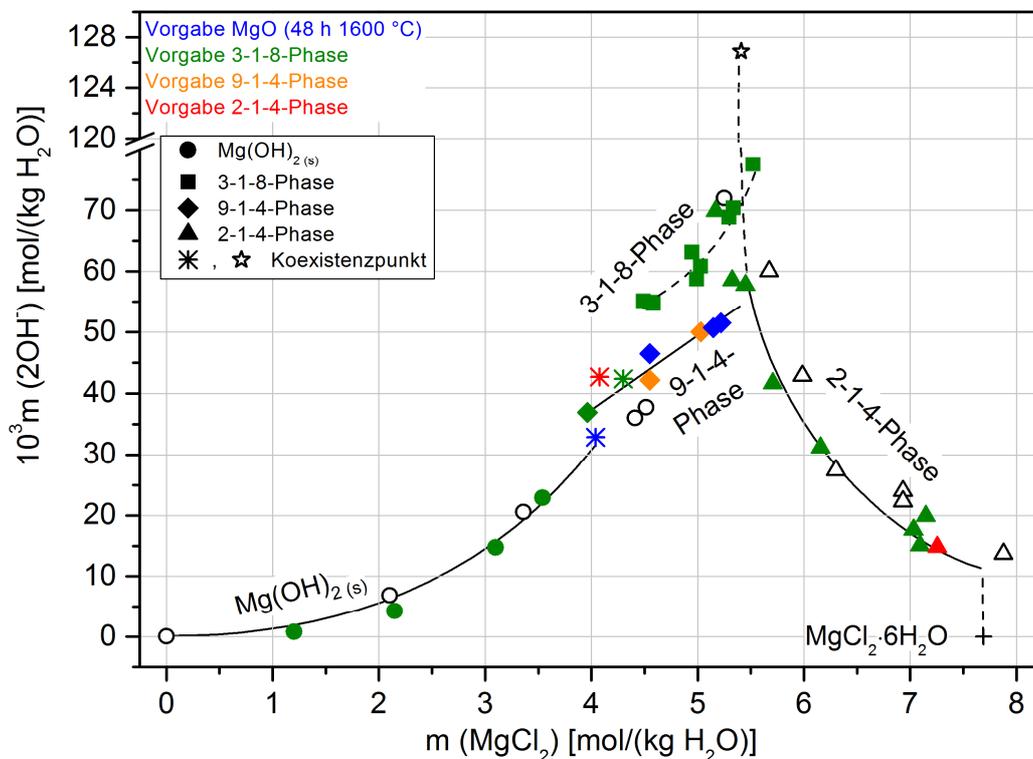


Abbildung 4-12: Löslichkeitsdaten im System  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  aus Suspensionsansätzen nach neun bis 33 Tagen bei 100 °C im Vergleich mit NAKAYAMA [Naka 1959] (offene Symbole); Trendlinien händig ergänzt.

Zum Vergleich sind die experimentellen Daten von NAKAYAMA [Naka 1959] in Abbildung 4-12 ergänzt (offene Symbole). NAKAYAMA fand bei seinen Untersuchungen aus der Übersättigung (Vorgabe von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  und Wasser in  $\text{MgCl}_2$ -Lösungen; Ansätze von Hand geschüttelt) nach vier bis 21 Tagen lediglich  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  und die 2-1-4-Phase (als 2-1-6-Phase angegeben). Den Koexistenzpunkt zwischen  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  und der 2-1-4-Phase findet er in 5,41 molaler  $\text{MgCl}_2$ -Lösung mit einer sehr hohen Hydroxidionen-Lösungskonzentration ( $m(2 \text{OH}^-) = 0,1269$  molal). Im Vergleich zu den in dieser Arbeit bestimmten Daten liegt der von NAKAYAMA angegebene Koexistenzpunkt offensichtlich im metastabilen Bereich. Auch der Datenpunkt in 5,3 molaler  $\text{MgCl}_2$ -Lösung mit  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  als Bodenkörper ist als metastabil einzustufen, da dessen Hydroxidionen-Lösungskonzentration mit 0,0720 molal oberhalb der für die 9-1-4-Phase ( $\sim 0,05$  molal  $2 \text{OH}^-$ ) liegt. Die  $\text{OH}^-$ -Lösungskonzentrationen mit  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  als Bodenkörper in 4,4 bzw. 4,5 molalen  $\text{MgCl}_2$ -Lösungen liegen bei NAKAYAMA etwas unterhalb derer der 9-1-4-Phase. In wiederholten Ansätzen dieser Arbeit wurde jedoch in keinem Fall  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  als alleinige Bodenkörperphase oberhalb von 4 molal  $\text{MgCl}_2$  gefunden. Das Löslichkeitsverhalten der 2-1-4-Phase wurden übereinstimmend zu NAKAYAMA im Bereich ab 5,5 molal abnehmend bis 7 molal  $\text{MgCl}_2$  gefunden.

Tabelle 4-7: Löslichkeitsdaten im System  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  nach Reaktionszeiten von neun bis 33 Tagen der Ansätze bei 100 °C (wahrscheinlich beste Löslichkeitswerte sind hervorgehoben).

Nr.	Rkt.-zeit [d]	Lösung* [mol/(kg H <sub>2</sub> O)]		feste Phase
		<i>m</i> (MgCl <sub>2</sub> )	10 <sup>3</sup> <i>m</i> (2OH <sup>-</sup> )	
<b>Vorgabe 3-1-8-Phase:</b>				
1	15	<b>1,20</b>	<b>0,80</b>	<b>Mg(OH)<sub>2</sub></b>
2	15	<b>2,15</b>	<b>4,31</b>	<b>Mg(OH)<sub>2</sub></b>
3	15	<b>3,10</b>	<b>14,75</b>	<b>Mg(OH)<sub>2</sub></b>
4	14	<b>3,54</b>	<b>22,92</b>	<b>Mg(OH)<sub>2</sub></b>
5	33	3,96	36,94	9-1-4
6	14	4,58	54,72	3-1-8 <sup>#</sup>
7	33	5,33	70,39	3-1-8 <sup>#</sup>
8	15	<b>5,71</b>	<b>41,65</b>	<b>2-1-4</b>
9	14	<b>6,16</b>	<b>31,19</b>	<b>2-1-4</b>
10	9	<b>7,15</b>	<b>19,88</b>	<b>2-1-4</b>
11	14	<b>7,03</b>	<b>17,67</b>	<b>2-1-4</b>
12	13	5,03	60,82	3-1-8 <sup>#</sup>
13	13	5,52	77,58	3-1-8 <sup>#</sup>
20	20+8	4,29	42,34	Mg(OH) <sub>2</sub> + 9-1-4
21	9+8	5,33	58,53	2-1-4
22	20+8	5,17	69,90	2-1-4
23	20+8	5,45	57,78	2-1-4
24	9+8	<b>7,09</b>	<b>1,51</b>	<b>2-1-4</b>
25	3+6+7	4,49	55,14	3-1-8 <sup>#</sup>
26	3+6+7	4,95	63,16	3-1-8 <sup>#</sup>
27	3+6+7	5,29	68,87	3-1-8 <sup>#</sup>
28	15	4,99	58,75	3-1-8 <sup>#</sup>
31	18	4,55	54,91	3-1-8 <sup>#</sup>
<b>Vorgabe 2-1-4-Phase:</b>				
14	13	4,08	42,69	Mg(OH) <sub>2</sub> + 9-1-4
15	13	<b>7,26</b>	<b>14,84</b>	<b>2-1-4</b>

Nr.	Rkt.-zeit [d]	Lösung* [mol/(kg H <sub>2</sub> O)]		feste Phase
		<i>m</i> (MgCl <sub>2</sub> )	10 <sup>3</sup> <i>m</i> (2OH <sup>-</sup> )	
<b>Vorgabe MgO (48 h bei 1600 °C getempert):</b>				
16	10	4,04	32,87	Mg(OH) <sub>2</sub> + 9-1-4
17	15	<b>4,55</b>	<b>46,46</b>	<b>9-1-4</b>
18	10	<b>5,15</b>	<b>50,72</b>	<b>9-1-4</b>
19	10	<b>5,22</b>	<b>51,54</b>	<b>9-1-4</b>
<b>Vorgabe 9-1-4-Phase:</b>				
29	18	<b>4,55</b>	<b>42,17</b>	<b>9-1-4</b>
30	18	<b>5,03</b>	<b>50,02</b>	<b>9-1-4</b>

#... metastabiler Bodenkörper

\*... relativer analytischer Fehler: Mg<sup>2+</sup>-Konzentration ± 0,32 %, Cl-Konzentration ± 0,55 %, OH-Konzentration ± 0,5 %

#### 4.3.6 Isotherme bei 120 °C

Die Ergebnisse der Löslichkeitsuntersuchungen nach 14 bzw. 15 Tagen bei 120 °C sind in Tabelle 4-8 gelistet und in Abbildung 4-13 graphisch veranschaulicht. Bei dieser Temperatur bilden Mg(OH)<sub>2</sub> und die basischen Magnesiumchlorid-Hydrate 9-1-4, 2-1-4 und 2-1-2 die einzelnen stabilen Bodenkörper. Die Löslichkeitsdaten wurden aus der Übersättigung in Suspensionsansätzen durch Vorgabe von getempertem MgO bzw. einer 3-1-8-Phase (aus einem früheren Übersättigungsansatz) erhalten. Die 3-1-8-Phase wurde nicht als Bodenkörper im untersuchten MgCl<sub>2</sub>-Konzentrationsbereich erhalten.

Bis einschließlich 3,04 molal MgCl<sub>2</sub> liegt Mg(OH)<sub>2</sub> als Bodenkörper in verdünnten Lösung vor. Der Koexistenzpunkt von Mg(OH)<sub>2</sub> und der 9-1-4-Phase wurde in 4 molaler MgCl<sub>2</sub>-Lösung experimentell bestimmt. Abbildung 4-14a zeigt das Pulverdiffraktogramm des entsprechenden Bodenkörpers, dessen Reflexe beiden Phasen zuzuordnen sind, sowie eine REM-Aufnahme dieses Zweiphasengemisches (Abb. 4-14b). Die nadelförmigen Kristallite sind der 9-1-4-Phase und die plättchenförmigen Kristallite dem Mg(OH)<sub>2</sub> zuzuordnen.

An das Existenzgebiet der 9-1-4-Phase schließt sich wiederum die 2-1-4-Phase an. Der Zweisalzpunkt 9-1-4-/2-1-4-Phase wurde in 5,82 molaler Lösung gefunden und röntgenographisch nachgewiesen (Abb. 4-15). In den sehr konzentrierten MgCl<sub>2</sub>-Lösungen (7,82 und 9,12 molal) wurde die 2-1-2-Phase als Bodenkörper erhalten. Der Existenzbereich dieser Phase wird mit der Sättigung an MgCl<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O in 9 molaler MgCl<sub>2</sub>-Lösung begrenzt. Der Zweisalzpunkt zwischen der 2-1-4- und 2-1-2-Phase ist aber im Bereich von 7,5 bis 8 molal MgCl<sub>2</sub> zu erwarten.

Zusätzlich zu den Löslichkeitsdaten dieser Arbeit sind in Abbildung 4-13 zum Vergleich die existierenden Literaturdaten ([Bett 2010] offene graue Symbole) sowie eigene frühere Ergebnisse ([Dinn 2010] offene schwarze Symbole) mit dargestellt. Im Konzentrationsbereich von 1 bis 5,5 molal MgCl<sub>2</sub> liegt im Rahmen der Datenschwankung Übereinstimmung vor, wobei die Hydroxidionen-Lösungskonzentration am Koexistenzpunkt von Mg(OH)<sub>2</sub> und der 9-1-4-Phase doch etwas stärker streuen (um 8,5 mmol 2 OH<sup>-</sup>/(kg H<sub>2</sub>O) bei 4,0 ± 0,1 molal

$\text{MgCl}_2$ ). Im Bereich der 2-1-4 und 2-1-2-Phase wurden in den früheren Untersuchungen ([Dinn 2010], [Bett 2010]) deutlich niedrigere  $\text{OH}^-$ -Lösungskonzentrationen bestimmt. Die Ursache dafür liegt in der Methode der Hydroxid-Bestimmung. Systematische Untersuchungen zur Genauigkeit der nasschemisch bestimmbaren Hydroxidionen-Lösungskonzentration mittels volumetrischer Titration ( $\text{HCl}$ - und/oder  $\text{NaOH}$ -Lösung) in konzentrierten  $\text{MgCl}_2$ -Lösungen unter Vergleich der visuellen und potentiometrischen Endpunktbestimmung in synthetischen, basischen 5 molalen  $\text{MgCl}_2$ -Lösungen haben ergeben, dass bei der visuellen Endpunktbestimmung prinzipiell zu geringere  $\text{OH}^-$ -Konzentrationen bestimmt werden. Aufgrund dieser angewandten Methode in den früheren Untersuchungen wurden zu geringe  $\text{OH}^-$ -Lösungskonzentrationen analysiert. Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Äquivalenzpunkt potentiometrisch erfasst (relativer analytischer Fehler von 0,5 %).

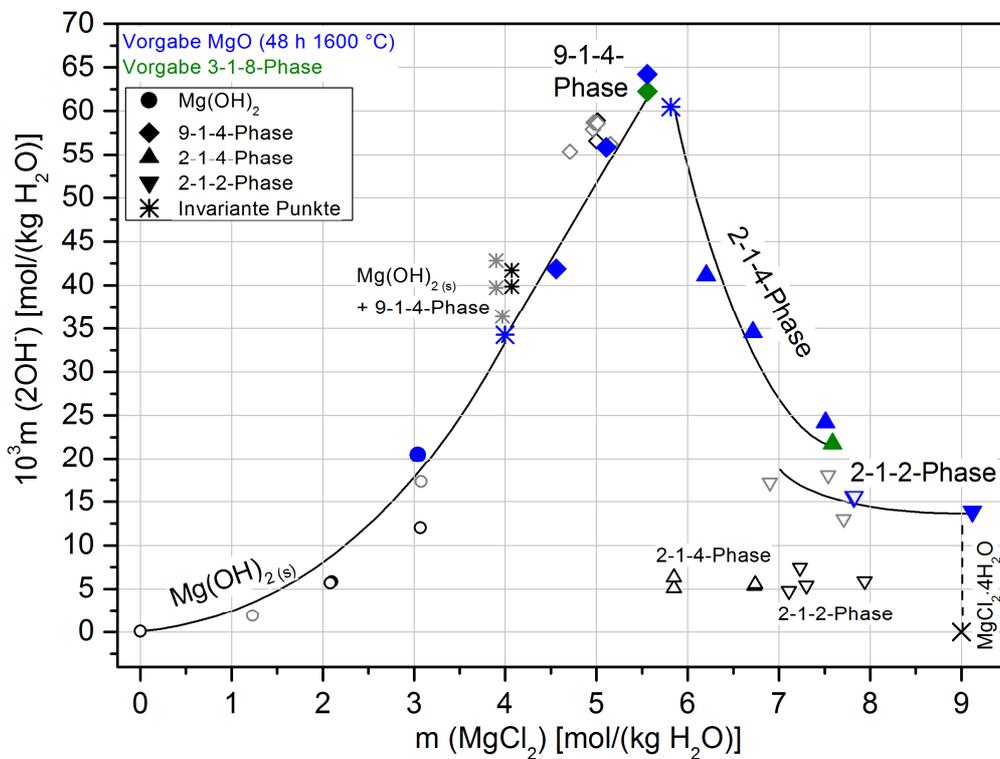


Abbildung 4-13: Löslichkeitsdaten im System  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  aus Suspensionsansätzen nach 14 bis 34 Tagen bei  $120\text{ °C}$  im Vergleich mit der Literatur (offene Symbole: [Dinn 2010] schwarz; [Bett 2010] grau); Trendlinien händig ergänzt.

### 4.3 Löslichkeitsgleichgewichte im System $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$

Tabelle 4-8: Löslichkeitsdaten im System  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  nach Reaktionszeiten von 14 bis 34 Tagen der Ansätze bei 120 °C.

Nr.	Rkt.-zeit [d]	Lösung* [mol/(kg H <sub>2</sub> O)]		feste Phase
		<i>m</i> (MgCl <sub>2</sub> )	10 <sup>3</sup> <i>m</i> (2OH <sup>-</sup> )	
<b>Vorgabe 3-1-8-Phase:</b>				
1	34	5,56	62,26	9-1-4
2	34	7,59	21,79	2-1-4
<b>Vorgabe MgO (48 h bei 1600 °C getempert):</b>				
3	14	3,04	20,48	Mg(OH) <sub>2</sub>
5	15	3,99	34,25	Mg(OH) <sub>2</sub> + 9-1-4
6	14	4,56	41,88	9-1-4
7	15	5,11	55,84	9-1-4
8	14	5,56	64,24	9-1-4
9	15	5,82	60,47	9-1-4 + 2-1-4
10	14	6,20	41,13	2-1-4
11	15	6,72	34,58	2-1-4
12	14	7,51	24,21	2-1-4
13	14	7,82	15,57	2-1-2
14	14	9,12	13,86	2-1-2

\*... relativer analytischer Fehler: Mg<sup>2+</sup>-Konzentration ± 0,32 %, Cl-Konzentration ± 0,55 %, OH-Konzentration ± 0,5 %

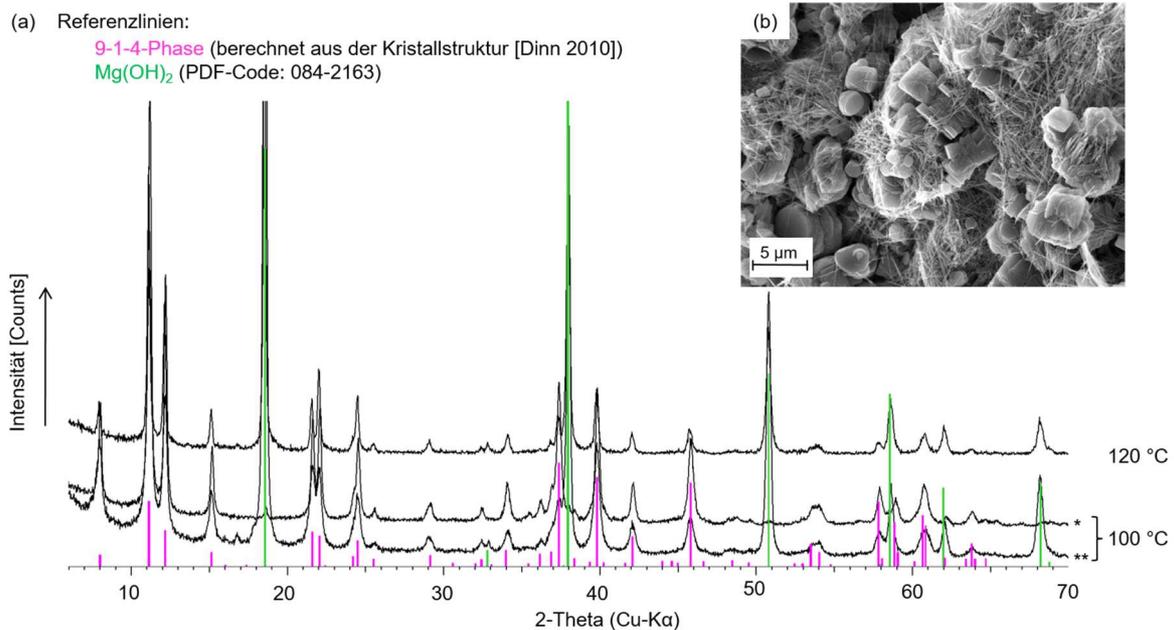


Abbildung 4-14: (a) Pulverdiffraktogramme der Bodenkörper in 4 molaler  $\text{MgCl}_2$ -Lösung bei 100 °C (\* Vorgabe MgO 48 h bei 1600 °C getempert; \*\* Vorgabe 2-1-4-Phase) und 120 °C (Vorgabe MgO 48 h bei 1600 °C getempert) (Messungen erfolgten am D8 Discover, Schrittweite 0,023°, Zählrate 0,2 s) und (b) REM-Aufnahme des bei 120 °C erhaltenen Festphasengemisches.

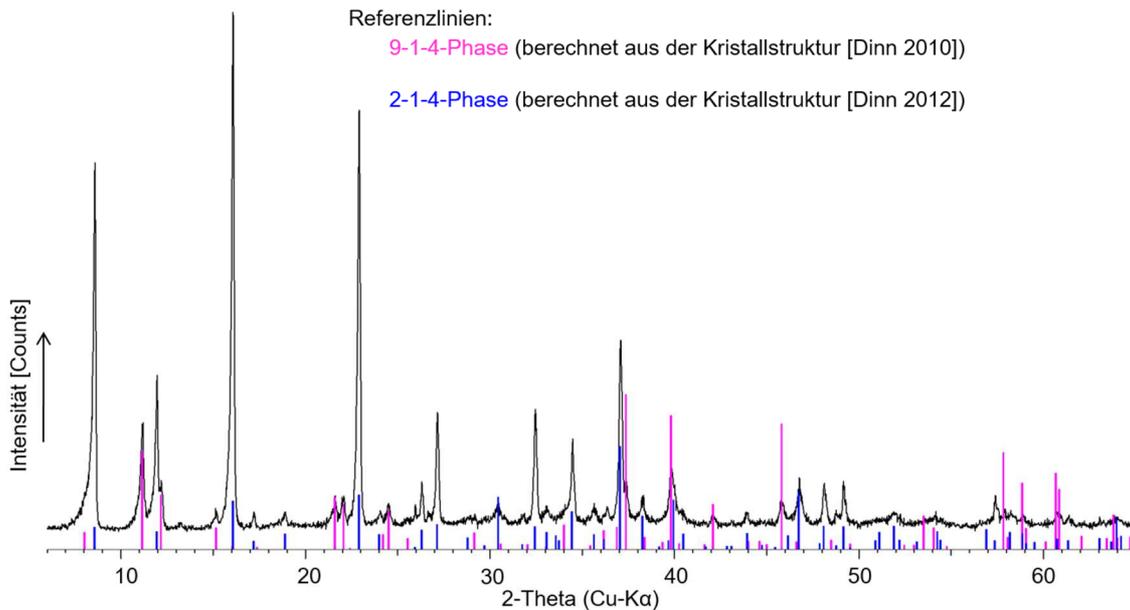


Abbildung 4-15: Pulverdiffraktogramm des Bodenkörpers in 5,82 molaler  $\text{MgCl}_2$ -Lösung bei 120 °C; Messung erfolgte am D5000, Schrittweite 0,02°, Zählrate 2 s.

#### 4.3.7 Zusammenfassende Diskussion

Zusammenfassend sind die einzelnen Isothermen im ternären System  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  bei 25 °C bis 120 °C in Abbildung 4-16 dargestellt. In diesem System existieren demnach in Abhängigkeit von der Temperatur vier thermodynamisch stabile, basische Magnesiumchlorid-Hydrate (3-1-8, 9-1-4, 2-1-4, 2-1-2). Begrenzt werden diese vom Existenzgebiet des  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  in verdünnten  $\text{MgCl}_2$ -Lösungen sowie den Magnesiumchlorid-Hydraten  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  bzw.  $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  mit dem Erreichen der  $\text{MgCl}_2$ -Sättigung. Die in Abbildung 4-16 enthaltenen Löslichkeitsdaten von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  in  $m(\text{MgCl}_2) = 0$  molal bzw. der Magnesiumchlorid-Hydrate in  $m(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 0$  molal sind in Tabelle 4-9 zusammengefasst. Die jeweiligen temperaturabhängigen Werte für  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  und  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  resultieren aus Modellrechnungen nach [THEREDA] (Release 01) in den binären Randsystemen  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-H}_2\text{O}$  bzw.  $\text{MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ . Der Sättigungswert für  $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  wurde von [Diet 1959], ebenfalls aus dem binären Randsystem  $\text{MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ , übernommen. Für  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  zeigt sich im gesamten Temperaturbereich des ternären Systems  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  mit steigender Magnesiumchlorid-Lösungskonzentration eine zunehmende Löslichkeit. Bis 80 °C wird das Existenzgebiet von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  in Richtung höherer  $\text{MgCl}_2$ -Konzentrationen durch die 3-1-8-Phase begrenzt. Die 50 °C-Daten von NAKAYAMA [Naka 1960] ordnen sich in dieses Datenbild ein (Abb. 4-16). Der Koexistenzpunkt von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  und der 3-1-8-Phase wird mit steigender Temperatur zu höheren Magnesiumchlorid-Konzentrationen verschoben (aus dem Bereich von 1,5 und 2 molal bei 25 °C in den Konzentrationsbereich von 3,2 bis 4 molal bei 80 °C). Auch für die 3-1-8-Phase ist eine zunehmende Hydroxidionen-Lösungskonzentration

mit steigender  $\text{MgCl}_2$ -Konzentration und Temperatur erkennbar. Bis  $50\text{ }^\circ\text{C}$  wird das 3-1-8-Phasengebiet mit dem Erreichen der  $\text{MgCl}_2$ -Sättigung durch  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  begrenzt. Ab  $60\text{ }^\circ\text{C}$  tritt die 2-1-4-Phase auf, welche sich an das 3-1-8-Existenzgebiet anschließt. Mit nur einem experimentell bestimmten Datenpunkt ist das Existenzgebiet für die 2-1-4-Phase bei dieser Temperatur sehr klein, weitet sich dann jedoch mit zunehmender Temperatur bis  $120\text{ }^\circ\text{C}$  stark aus in Richtung höherer  $\text{MgCl}_2$ -Lösungskonzentrationen. In Anbetracht des systematischen Datenbildes könnte es sich bei  $50\text{ }^\circ\text{C}$  [Naka 1960] bereits um ein metastabiles Auftreten der 3-1-8-Phase in 6 molaler  $\text{MgCl}_2$ -Lösung handeln, wo auch schon die 2-1-4-Phase auftreten könnte.

Das Existenzgebiet der 3-1-8-Phase wird oberhalb  $80\text{ }^\circ\text{C}$  von dem der 9-1-4-Phase abgelöst. Metastabile Löslichkeitsdaten konnten für die 3-1-8-Phase bei  $100\text{ }^\circ\text{C}$  bestimmt werden. Der Koexistenzpunkt von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  und der 9-1-4-Phase wurde bei  $100\text{ }^\circ\text{C}$  und  $120\text{ }^\circ\text{C}$  jeweils in etwa 4 molaler  $\text{MgCl}_2$ -Lösung ermittelt. Die  $\text{OH}^-$ -Lösungskonzentration der 9-1-4-Phase steigt (analog der 3-1-8-Phase) mit der  $\text{MgCl}_2$ -Lösungskonzentration bis zum Zweisalzpunkt 9-1-4-/2-1-4-Phase, im Bereich von 5,5 bis 6 molal liegend, an. Die 2-1-4-Phase zeigt dann mit weiter steigender  $\text{MgCl}_2$ -Konzentration einen sinkenden Verlauf der  $\text{OH}^-$ -Lösungskonzentration, der mit steigender Temperatur bei höheren Werten liegt. Bei  $120\text{ }^\circ\text{C}$  wird die 2-1-4-Phase von der 2-1-2-Phase im Bereich von 7,5 bis 9 molaler  $\text{MgCl}_2$ -Konzentration bis zur Sättigung an Magnesiumchlorid-Tetrahydrat abgelöst.

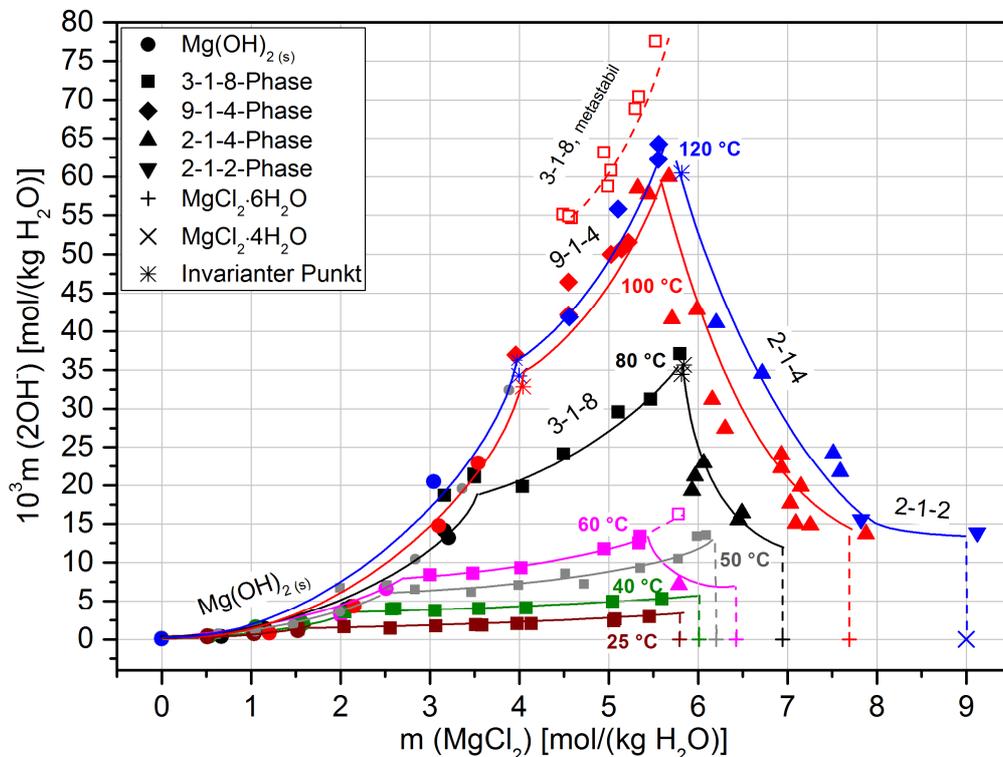


Abbildung 4-16: Löslichkeitsisothermen und Phasenexistenzgebiete im System  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  bei  $25\text{ }^\circ\text{C}$  bis  $120\text{ }^\circ\text{C}$ , ergänzt um Literaturdaten ( $50\text{ }^\circ\text{C}$  [Naka 1960] graue Symbole); Trendlinien händig ergänzt.

Generell steigt die Hydroxidionen-Lösungskonzentration aller basischen Magnesiumchlorid-Hydrate im System  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  mit der Temperatur. Die maximalen OH-Konzentrationswerte liegen mit dem invarianten Punkt zwischen der 9-1-4- und 2-1-4-Phase im Bereich von 5 bis 6 molalen  $\text{MgCl}_2$ -Lösungskonzentrationen.

Für die im System bekanntlich auftretende 5-1-8-Phase wurde kein thermodynamisch stabiler Existenzbereich gefunden. Bis 80 °C konnte lediglich ein intermediäres Auftreten in Löslichkeitsansätzen aus der Übersättigung beobachtet werden. Dies steht im Einklang mit den Beobachtungen zu deren metastabilen Auftreten in der Literatur ([Feit 1926], [Feit 1944], [Bian 1951], [Cole 1955], [Newm 1955], [Bian 1958]).

Tabelle 4-9: Lösungskonzentrationen von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  bzw.  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (berechnet mit [THEREDA]) und  $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [Diet 1959] bei 25 °C bis 120 °C.

	$10^4 m(2\text{OH}^-)$	feste Phase	$m(\text{MgCl}_2)$	feste Phase
	[mol/(kg $\text{H}_2\text{O}$ )]		[mol/(kg $\text{H}_2\text{O}$ )]	
	bei 0 mol $\text{MgCl}_2$ /(kg $\text{H}_2\text{O}$ )		bei 0 mol $\text{OH}^-$ /(kg $\text{H}_2\text{O}$ )	
25 °C	1,67	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	5,79	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
40 °C	1,45	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	6,01	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
50 °C	1,31	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	6,20	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
60 °C	1,18	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	6,43	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
80 °C	0,95	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	6,99	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
100 °C	0,75	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	7,69	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
120 °C	0,58	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	9,25	$\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Die erhaltenen, temperaturabhängigen Phasenexistenzgebiete der einzelnen Bodenkörper im System  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  wurden zudem in Abbildung 4-17 mit denen von [Bian 1951] und [Bian 1958] angegebenen (vgl. Abb. 3-10 in Kap. 3.2.1) verglichen. Da BIANCO keine Hydroxidionen-Lösungskonzentrationen angibt, ist der Vergleich nur bezüglich der  $\text{MgCl}_2$ -Lösungskonzentrations- und Temperaturbereiche möglich.

$\text{Mg}(\text{OH})_2$  wird übereinstimmend über den gesamten Temperaturbereich in verdünnten  $\text{MgCl}_2$ -Lösungen gefunden. Die Phasengrenzen der Existenzbereiche der basischen Magnesiumchlorid-Hydrat-Phasen (3-1-8, 2-1-4 und 9-1-4) zueinander wie auch zu den Magnesiumchlorid-Hydraten können anhand der Ergebnisse dieser Arbeit bis 120 °C klarer gezogen werden. Es wird deutlich, dass einzelne Datenpunkte von BIANCO kritisch betrachtet werden müssen. Das betrifft Löslichkeitswerte für  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  bei 75 °C und 100 °C, welche deutlich im Bereich der 3-1-8- bzw. 9-1-4-Phase liegen. Auch einige für die 3-1-8-Phase bei 50 °C sowie der 2-1-4-Phase bei 75 °C und 100 °C angegebene Lösungskonzentrationen [Bian 1958] liegen deutlich außerhalb der im Rahmen dieser Arbeit für diese Phasen bestimmten Existenzgebiete.

Die von BIANCO ([Bian 1951], [Bian 1958]) bei 170 °C gefundene 3-1-0-Phase wurde im Rahmen dieser Untersuchungen bis 120 °C nicht beobachtet.

Weitere systematische Untersuchungen bei Temperaturen oberhalb 120 °C könnten die Existenzbereiche der 2-1-4- und 9-1-4-Phase sowie der 2-1-2- und 3-1-0-Phase weiter konkretisieren.

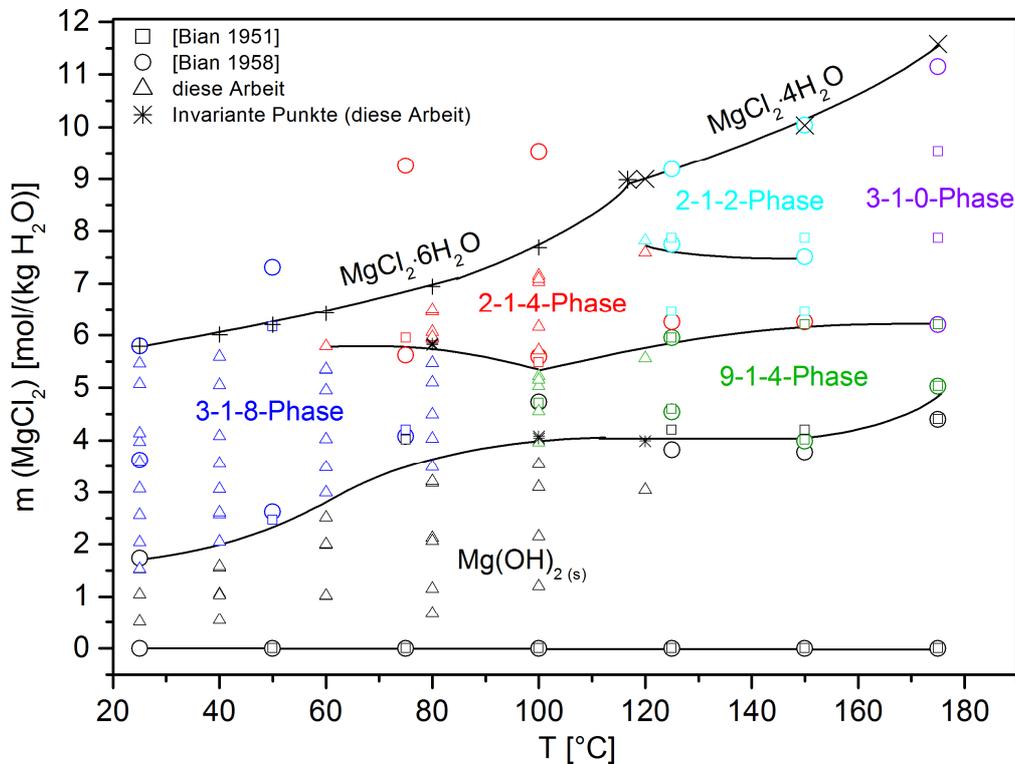


Abbildung 4-17: Phasenexistenzgebiete im System  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  im Temperaturbereich von 25 °C bis 175 °C nach [Bian 1951], [Bian 1958] ergänzt um die Ergebnisse dieser Arbeit; Trendlinien händig ergänzt.

#### 4.3.8 Protonenkonzentrationen der Gleichgewichtslösungen bei 25 °C bis 60 °C

In sehr verdünnten Lösungen ist die Konzentration der  $\text{OH}^-$ -Ionen und Protonen über das Ionenprodukt des Wassers  $K_W$  nach Gleichung [4-1] gekoppelt.

$$K_W = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] \quad [4-1]$$

In konzentrierten Salzlösungen sind die Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_{\pm}$  und die Wasseraktivität  $a_W$  entsprechend Gleichung [4-2] zu berücksichtigen.

$$K_W^0 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] \cdot \gamma_{\pm}^2}{a_W} = \frac{K_W \cdot \gamma_{\pm}^2}{a_W} \quad [4-2]$$

Für Salze wie  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaClO}_4$  wurden diese Abhängigkeiten bestimmt [Kron 1995]. Für  $\text{MgCl}_2$  ist  $\gamma_{\pm}$  in konzentrierten basischen Lösungen unbekannt. Daher können aus den analytisch ermittelten  $\text{OH}^-$ -Konzentrationen die Protonenkonzentrationen nicht errechnet werden, sondern müssen ebenfalls analytisch bestimmt werden. Letzteres wurde in dieser Arbeit nach der Methode von ALTMAIER ET AL. [Altm 2003] potentiometrisch mittels auf

$m(\text{H}^+)$  kalibrierten Glaselektroden bei 25 °C bis 60 °C realisiert. Bei den höheren Temperaturen  $\geq 80$  °C wurde auf derartige Messungen verzichtet, aufgrund zunehmender Verdunstungseffekte der Probenlösungen und Fülllösung (3 M KCl-Lösung) in der pH-Glaselektrode (Firma WTW Typ SenTix82).

Die so erhaltenen Isothermen für 25 °C, 40 °C und 60 °C sind in Tabelle 4-3 bis Tabelle 4-5 gelistet und in Abbildung 4-18 graphisch veranschaulicht. Bei 25 °C wurden die  $\text{H}^+$ -Lösungskonzentrationen in den Gleichgewichtslösungen (0,51 bis 5,46 molal  $\text{MgCl}_2$ ) nach 1172 bis 1417 Tagen bestimmt. Sowohl für  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  als auch die 3-1-8-Phase konnten die existierenden Literaturdaten ([Altm 2003], [Oest 2009]) bestätigt werden. In 1,53 molaler  $\text{MgCl}_2$ -Lösung liegt die  $\text{H}^+$ -Lösungskonzentration der 3-1-8-Phase mit  $9,5 \cdot 10^{-10}$  molal ( $-\lg \{m/m^0(\text{H}^+)\} = 9,02$ ) bei niedrigeren Konzentrationen im Vergleich zum  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  und somit im metastabilen Bereich. Die  $\text{H}^+$ -Lösungskonzentration mit  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  als Bodenkörper nimmt mit steigender  $\text{MgCl}_2$ -Konzentration zu. Für die 3-1-8-Phase zeigt sich die gleiche Tendenz, allerdings mit einem geringeren Anstieg.

Bei 40 °C wurden die Protonenkonzentrationen in 0,53 bis 4,08 molalen  $\text{MgCl}_2$ -Lösungen nach 1885 bis 2148 Tagen und bei 60 °C in 1,01 bis 5,79 molalen  $\text{MgCl}_2$ -Lösungen nach 1081 bis 1830 Tagen gemessen. Die Werte liegen jeweils bei höheren  $\text{H}^+$ -Konzentrationen im Vergleich zur 25 °C-Isotherme (Abb. 4-18).

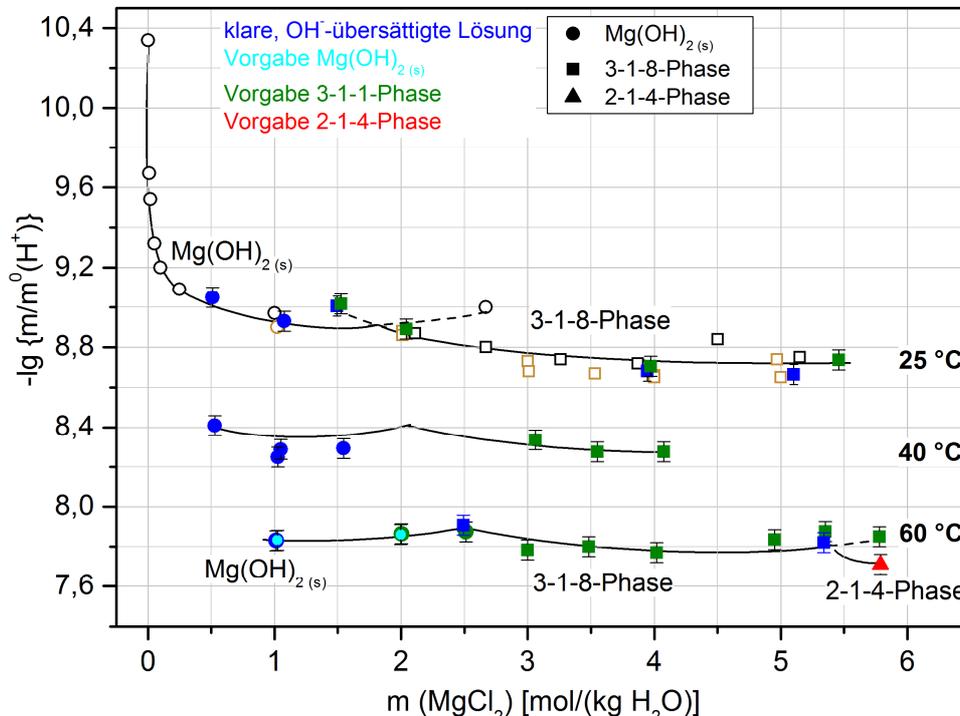
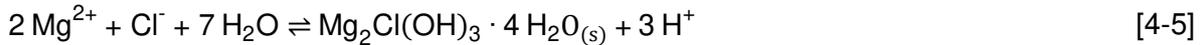


Abbildung 4-18: Protonenkonzentrationen der Gleichgewichtslösungen im System  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  bei 25 °C (nach 1172 bzw. 1417 Tagen), 40 °C (nach 1885 bis 2148 Tagen) und 60 °C (nach 1081 bis 1830 Tagen) im Vergleich mit der Literatur (offene Symbole: schwarz [Altm 2003], braun [Oest 2009]); Trendlinien händig ergänzt.

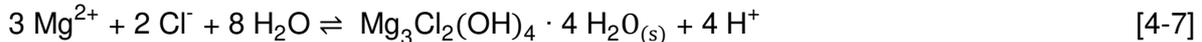
Mit Hilfe dieser Messwerte wurden für die Bodenkörper Mg(OH)<sub>2</sub>, 3-1-8-Phase und 2-1-4-Phase die jeweiligen Löslichkeitskonstanten log  $K_S$  temperaturabhängig berechnet. Zur Berechnung von log  $K_S$  (Gleichungen [4-4], [4-6], [4-8]) werden entsprechend der Bildungsreaktionen ([4-3], [4-5], [4-7]) die Ionenaktivitäten  $a_i$  von Mg<sup>2+</sup>, H<sup>+</sup> und Cl<sup>-</sup> sowie die Wasseraktivität in den Gleichgewichtslösungen benötigt.

**Mg(OH)<sub>2</sub>:**


$$\log K_{S, \text{Mg(OH)}_2}^\circ = \log \left( \frac{m_{\text{H}^+}^2}{m_{\text{Mg}^{2+}}} \cdot \frac{\gamma_{\text{H}^+}^2}{\gamma_{\text{Mg}^{2+}}} \cdot \frac{1}{a_W^2} \right) \quad [4-4]$$

**3-1-8-Phase:**


$$\log K_{S, 3-1-8}^\circ = \log \left( \frac{m_{\text{H}^+}^3}{m_{\text{Mg}^{2+}}^2 \cdot m_{\text{Cl}^-}} \cdot \frac{\gamma_{\text{H}^+}^3}{\gamma_{\text{Mg}^{2+}}^2 \cdot \gamma_{\text{Cl}^-}} \cdot \frac{1}{a_W^7} \right) \quad [4-6]$$

**2-1-4-Phase:**


$$\log K_{S, 2-1-4}^\circ = \log \left( \frac{m_{\text{H}^+}^4}{m_{\text{Mg}^{2+}}^3 \cdot m_{\text{Cl}^-}^2} \cdot \frac{\gamma_{\text{H}^+}^4}{\gamma_{\text{Mg}^{2+}}^3 \cdot \gamma_{\text{Cl}^-}^2} \cdot \frac{1}{a_W^8} \right) \quad [4-8]$$

Entsprechend [Altm 2003] wurden die Ionenaktivitäten ( $a_{\text{Mg}^{2+}}$ ,  $a_{\text{Cl}^-}$ ,  $a_W$ ) unter Nutzung der PITZER-Parameter von [THEREDA] (Datensatz nach Release 01) berechnet. Die H<sup>+</sup>-Ionenaktivität wurde nach Gleichung [4-9] aus dem Aktivitätskoeffizient  $\gamma$  entsprechend dem [THEREDA]-Datensatz und den experimentell bestimmten H<sup>+</sup>-Konzentrationen (25 °C: Tab. 4-3, 40 °C: Tab. 4-4, 60 °C: Tab. 4-5) ermittelt.

$$a_{\text{H}^+} = m_{\text{H}^+} \cdot \gamma_{\text{H}^+} \quad [4-9]$$

Die so jeweils berechneten Löslichkeitskonstanten der Bodenkörper sind für 25 °C in Tabelle 4-3, 40 °C in Tabelle 4-4 und 60 °C in Tabelle 4-5 mit angegeben. Für Mg(OH)<sub>2</sub> ergibt sich bei 25 °C eine mittlere Löslichkeitskonstante von  $-17,23 \pm 0,06$ . Dieser Wert stimmt mit dem von ALTMAIER ET AL. innerhalb des angegebenen Fehlers überein ( $\log K_{S, 25^\circ\text{C}}(\text{Mg(OH)}_2) = -17,16 \pm 0,10$  [Altm 2003]). Für die höheren Temperaturen 40 °C und 60 °C wurde für die Löslichkeitskonstante ein Wert von  $\log K_{S, 40^\circ\text{C}}(\text{Mg(OH)}_2) = -15,86 \pm 0,13$  und  $\log K_{S, 60^\circ\text{C}}(\text{Mg(OH)}_2) = -14,92 \pm 0,03$  ermittelt.

Für die 3-1-8-Phase wurde mit dem Mittelwert von  $\log K_{S, 25^\circ\text{C}}(3-1-8) = -26,09 \pm 0,12$  der Wert von [Altm 2003] ( $-26,15 \pm 0,16$ ) innerhalb des Fehlers bei 25 °C bestätigt. Für 40 °C und 60 °C sind mit  $\log K_{S, 40^\circ\text{C}}(3-1-8) = -24,71 \pm 0,05$  und  $\log K_{S, 60^\circ\text{C}}(3-1-8) = -23,04 \pm 0,20$  nun erstmals auch die temperaturabhängigen Löslichkeitskonstanten für die 3-1-8-Phase bekannt.

Für die ab 60 °C in konzentrierter MgCl<sub>2</sub>-Lösung auftretende 2-1-4-Phase konnte die Löslichkeitskonstante  $K_S$  nur anhand eines Datenpunktes in 5,79 molaler MgCl<sub>2</sub>-Lösung

ermittelt werden. Entsprechend der Bildungsreaktion [4-7] wird der  $\log K_{S,60^\circ\text{C}}(2-1-4) = -32,95$  errechnet. Ein Vergleich der hier experimentell bestimmten Werte mit den Modelldaten entsprechend der jeweiligen Temperaturfunktionen erfolgt in Kapitel 5.3.

#### 4.4 Löslichkeitsgleichgewichte im quaternären System $\text{Na}^+$ , $\text{Mg}^{2+}$ / $\text{Cl}^-$ , $\text{OH}^-$ // $\text{H}_2\text{O}$ bei 25 °C und NaCl-Sättigung

Im System  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  /  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^-$  //  $\text{H}_2\text{O}$  erfolgten die Löslichkeitsuntersuchungen ausschließlich bei NaCl-Sättigung und 25 °C. Die in den einzelnen Ansätzen eingestellten NaCl-Sättigungskonzentration sind in Abbildung 4-19 gezeigt und liegen im Bereich der Literaturdaten. Folglich kann von NaCl-Sättigung in den  $\text{MgCl}_2$ -Lösungen zwischen 0,2 bis 5,5 molal ausgegangen werden.

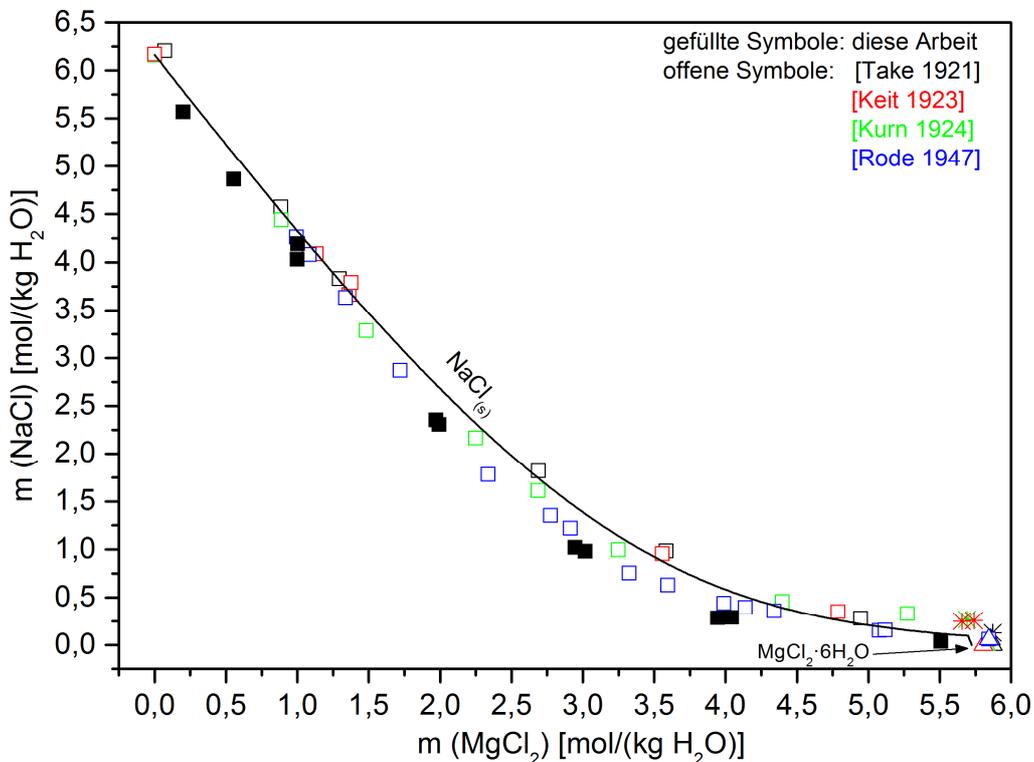


Abbildung 4-19: Löslichkeiten im System  $\text{NaCl-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  bei 25 °C: Vergleich von Literaturdaten mit eigenen Daten (analytischer Fehler liegt innerhalb der Symbolgröße); Modellkurve berechnet mit [THEREDA].

##### 4.4.1 25 °C-Isotherme

Die Entwicklung des Phasenbestandes im Verlauf der Gleichgewichtseinstellung der einzelnen Suspensionsansätze mit Vorgabe von  $\text{MgO}$  ist entsprechend den röntgenographischen Ergebnissen (Abb. A-3 bis A-8 im Anhang A) schematisch in Abbildung 4-20 dargestellt. So wurde in 0,2 und 0,5 molalen  $\text{MgCl}_2$ -Lösungen  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  als Bodenkörper neben  $\text{NaCl}$  nachgewiesen. In 1 molaler Lösung wurde anfänglich ebenfalls  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  als

4.4 Löslichkeitsgleichgewichte im quaternären System  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  /  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^-$  //  $\text{H}_2\text{O}$   
bei 25 °C und NaCl-Sättigung

Bodenkörper identifiziert, welches sich jedoch im Laufe der Zeit in die 3-1-8-Phase umwandelte (Abb.4-20, Abb. 4-21). Nach 212 Tagen waren neben den langen Nadeln der 3-1-8-Phase noch anteilig Kristallite von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  in den REM-Aufnahmen mit Beispiel in Abbildung 4-21b erkennbar. Nach 349 Tagen war sowohl im Diffraktogramm wie auch in den REM-Aufnahmen nur noch die 3-1-8-Phase nachweisbar. In 2 bzw. 3 molalen  $\text{MgCl}_2$ -Lösungen trat zwischenzeitlich die 5-1-8-Phase im Gemisch mit  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  und/oder der 3-1-8-Phase als Bodenkörper auf (Ansatz 4 in Abb. A-5 und Ansatz 5 in Abb. A-6 im Anhang A). Die konzentrierten  $\text{MgCl}_2$ -Lösungen (4 und 5 molal) enthielten bereits nach drei Tagen ausnahmslos die 3-1-8-Phase als Bodenkörper.

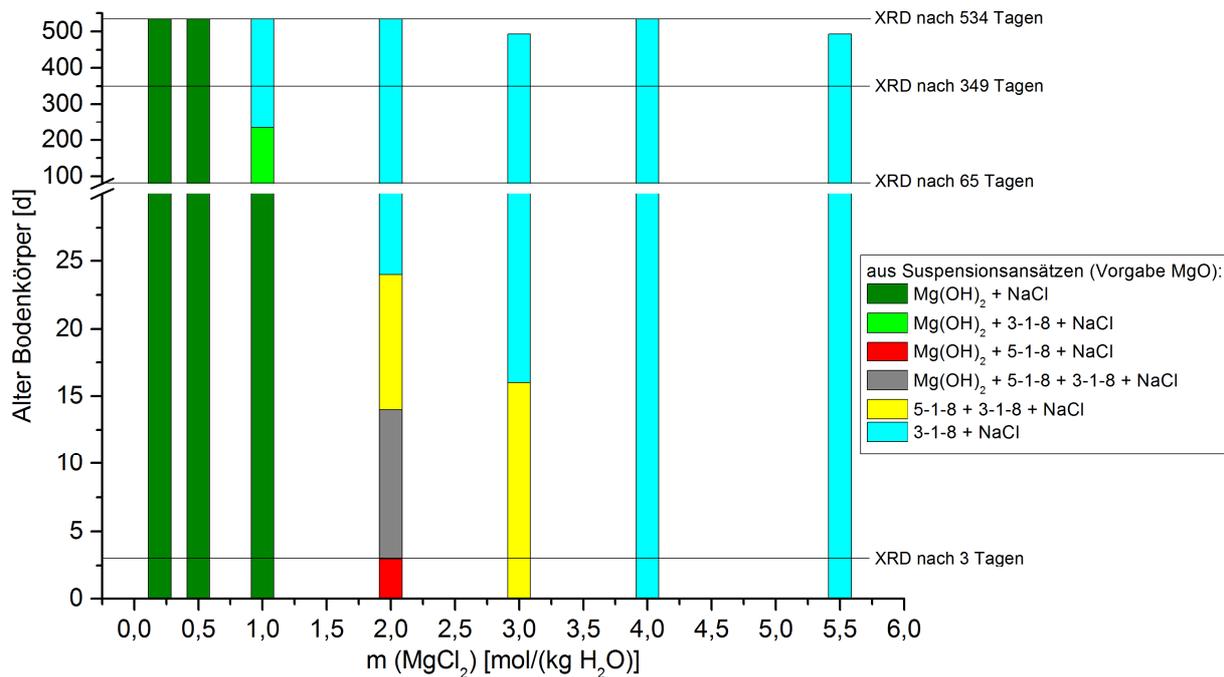


Abbildung 4-20: Zeitliche Entwicklung des Phasenbestandes im System  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  /  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^-$  //  $\text{H}_2\text{O}$  bei 25 °C in den Suspensionsansätzen mit Vorgabe von MgO in NaCl-gesättigten  $\text{MgCl}_2$ -Lösungen innerhalb von 534 Tagen.

Die Gesamt-OH-Lösungskonzentrationen, welche sich in den Suspensionsansätzen (Vorgabe MgO bzw. Vorgabe 3-1-8-Phase) nach 494 bis 535 Tagen mit  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  und/oder der 3-1-8-Phase als Bodenkörper eingestellt hatten, lagen alle oberhalb der Daten von [D'Ans 1955] mit Ausnahme der 5,5 molalen  $\text{MgCl}_2$ -Lösung. Aufgrund der so erhaltenen Isotherme in Abbildung 4-22 wurde eine Neueinstellung der Löslichkeitsgleichgewichte vorgenommen, indem alle Bodenkörper nach 494 bis 535 Tagen abfiltriert und erneut in OH-freie, NaCl-gesättigte  $\text{MgCl}_2$ -Lösungen vorgelegt wurden. Zur Einstellung des Löslichkeitsgleichgewichtes muss so die OH-Lösungskonzentration durch anteiliges Auflösen der vorgelegten Bodenkörper aufgebaut werden.

4.4 Löslichkeitsgleichgewichte im quaternären System  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ /  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^-$ //  $\text{H}_2\text{O}$   
bei 25 °C und NaCl-Sättigung

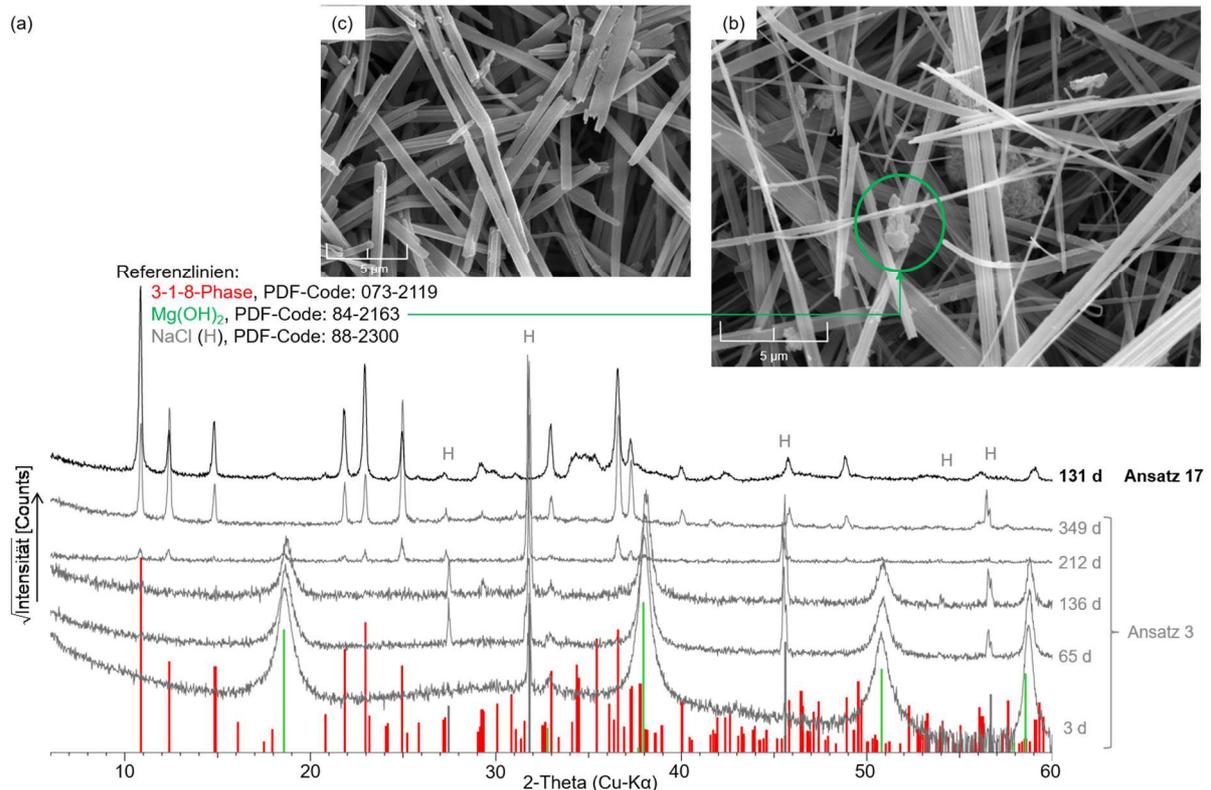


Abbildung 4-21: a) Zeitabhängige Entwicklung des Phasenbestandes in NaCl-gesättigter 1 molaler  $\text{MgCl}_2$ -Lösung: Ansatz 3: Suspensionsansatz mit Vorgabe  $\text{MgO}$  nach 3 d bis 349 d; Ansatz 17: Phasenbestand nach 131 d, nach erneuter Vorlage der 534 d alten 3-1-8-Phase von Ansatz 3; Messungen erfolgten am D8 Discover, Schrittweite  $0,023^\circ$ , Zählrate 0,2 s. REM-Aufnahmen der (b) 212 Tage bzw. (c) 349 Tage alten 3-1-8-Phase aus Ansatz 3.

Nach 131 bis 144 Tagen der erneuten Suspendierung werden nun für  $\text{Mg(OH)}_2$  und die 3-1-8-Phase wesentlich niedrigere  $\text{OH}^-$ -Lösungskonzentrationen bestimmt. Die einzelnen Werte sind in Tabelle 4-10 gelistet und in Abbildung 4-22 graphisch dargestellt.

In 0,2 molaler  $\text{MgCl}_2$ -Lösung ( $m(\text{NaCl})_{\text{Sättigung}} = 5,8$  molal) lag nach wie vor  $\text{Mg(OH)}_2$  als Bodenkörper wie aus der ursprünglichen Übersättigung vor. Ein gleichkonzentrierter Ansatz wies eine höhere  $\text{OH}^-$ -Lösungskonzentration auf, wenn neben  $\text{Mg(OH)}_2$  anteilig noch die 3-1-8-Phase im Phasenbestand zu finden war (Diffraktogramme in Abb. A-3 in Anhang A).

In 0,56 molaler  $\text{MgCl}_2$ -Lösung wurde ein Gemisch aus  $\text{Mg(OH)}_2$  und der 3-1-8-Phase neben NaCl gefunden. Die zeitliche Entwicklung des Phasenbestandes dieser Ansätze ist in Abbildung 4-23 zusammengefasst.

D'ANS ET AL. [D'Ans 1955] fanden in 0,7 molaler  $\text{MgCl}_2$ -Lösung und wenig NaCl noch ausschließlich  $\text{Mg(OH)}_2$  als Bodenkörper, allerdings mit einer höheren  $\text{OH}^-$ -Lösungskonzentration im Vergleich zu dem hier bestimmten Wert in 0,5 molaler Lösung. In 0,7 molaler  $\text{MgCl}_2$ -Lösung handelt es sich also schon um das metastabile Auftreten von  $\text{Mg(OH)}_2$ . Der Koexistenzpunkt von  $\text{Mg(OH)}_2$  und der 3-1-8-Phase liegt daher eher im Bereich

von 0,5 molaler  $\text{MgCl}_2$ -Lösung bei gleichzeitiger NaCl-Sättigung, wie in 0,56 molaler  $\text{MgCl}_2$ -Lösung experimentell nachgewiesen wurde (Ansatz 16 bzw. 23 in Tab. 4-10).

Mit steigender  $\text{MgCl}_2$ -Lösungskonzentration ( $\geq 1$  mol  $\text{MgCl}_2/\text{kg H}_2\text{O}$ ) wurde die 3-1-8-Phase neben NaCl als Bodenkörper bis zur Sättigung an  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $m(\text{MgCl}_2) = 5,7$  molal und  $m(\text{NaCl}) = 0,09$  molal) vorgefunden (Diffraktogramme in den Abb. A-5 bis A-8 in Anhang A). Die OH-Lösungskonzentration der 3-1-8-Phase steigt mit zunehmender  $\text{MgCl}_2$ -Konzentration auch im quaternären System an.

Der Vergleich mit den Löslichkeitsdaten von D'ANS ET AL. [D'Ans 1955] zeigt eine gute Übereinstimmung bis  $\leq 4$  molal  $\text{MgCl}_2$ . In 5,5 molaler  $\text{MgCl}_2$ -Lösung (NaCl-gesättigt) wurden im Vergleich zu [D'Ans 1955] (bei unbekannter NaCl-Konzentration) allerdings niedrigere OH-Lösungskonzentrationen gefunden.

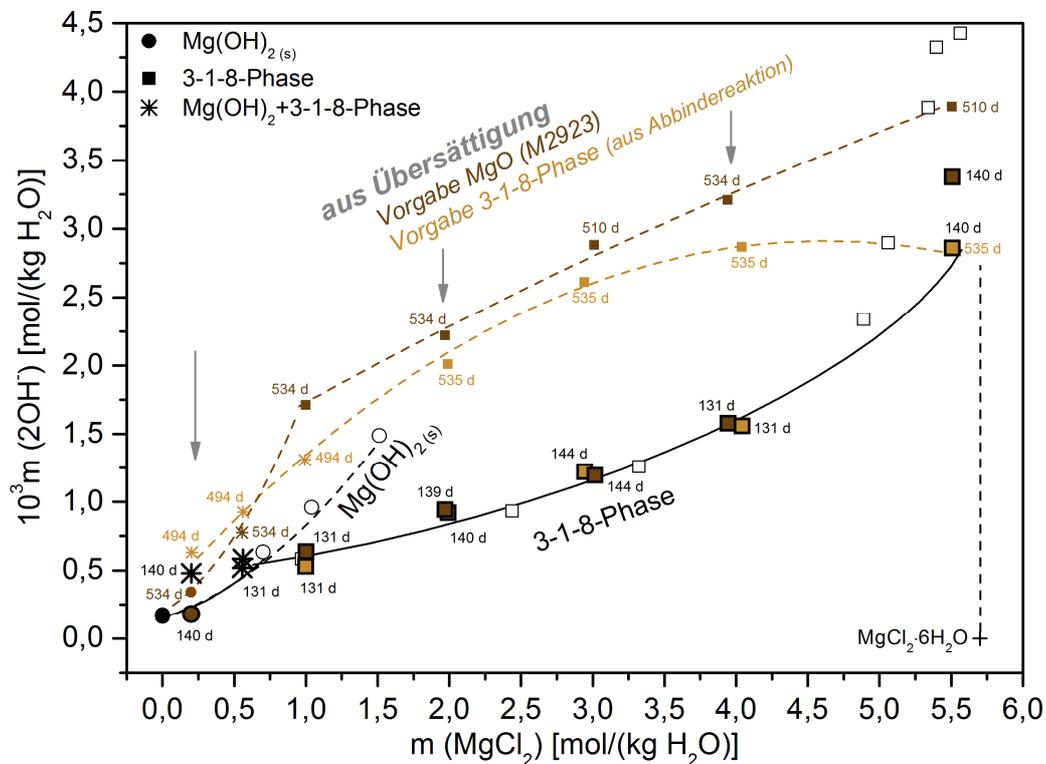


Abbildung 4-22: Löslichkeitsdaten im System  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  /  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^-$  //  $\text{H}_2\text{O}$  mit NaCl-Sättigung bei 25 °C: Suspensionsansätze mit Vorgabe MgO (Ansätze 1-7; dunkelbraun) bzw. Vorgabe 3-1-8-Phase (präpariert in Abbindereaktion; Ansätze 8-14; hellbraun) nach 494 Tagen bis 535 Tagen; Suspensionsansätze nach erneuter Bodenkörpervorgabe (Ansätze 15-28; hell- bzw. dunkelbraun mit schwarzer Randung) nach 131 d bis 144 d im Vergleich mit D'ANS ET AL. (offene schwarze Symbole bei unbekannter NaCl-Konzentration [D'Ans 1955]; Trendlinien händig ergänzt.

Aufgrund der sehr hohen OH-Molalitäten in den Suspensionsansätzen mit Vorgabe von MgO (Ansätze 1 bis 7 in Tab. 4-10) bzw. der 3-1-8-Phase (präpariert in Abbindereaktion; Ansätze 8 bis 14 in Tab. 4-10) auch nach 494 bis 535 Tagen Reaktionszeit können diese Ansätze dem Weg aus der Übersättigung zugeordnet werden. Durch die erneute Bodenkörpervorgabe in

NaCl-gesättigten  $\text{MgCl}_2$ -Lösungen (Suspensionsansätze 15 bis 28 in Tab. 4-10) wurden im Vergleich dazu niedrigere  $\text{OH}^-$ -Lösungskonzentrationen erhalten. Mit Ausnahme von Ansatz 22 und 24 entsprechen diese Ansätze dem Weg der Gleichgewichtseinstellung aus der Untersättigung. Das bereits in Kapitel 4.3.1 beschriebene unterschiedliche Löslichkeitsverhalten der 3-1-8-Phase aus Über- und Untersättigung konnte auch im System  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  /  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^-$  //  $\text{H}_2\text{O}$  beobachtet werden und wird aufgrund der gemessenen Diffraktogramme erneut auf Versetzungen in der Schichtabfolge zurückgeführt.

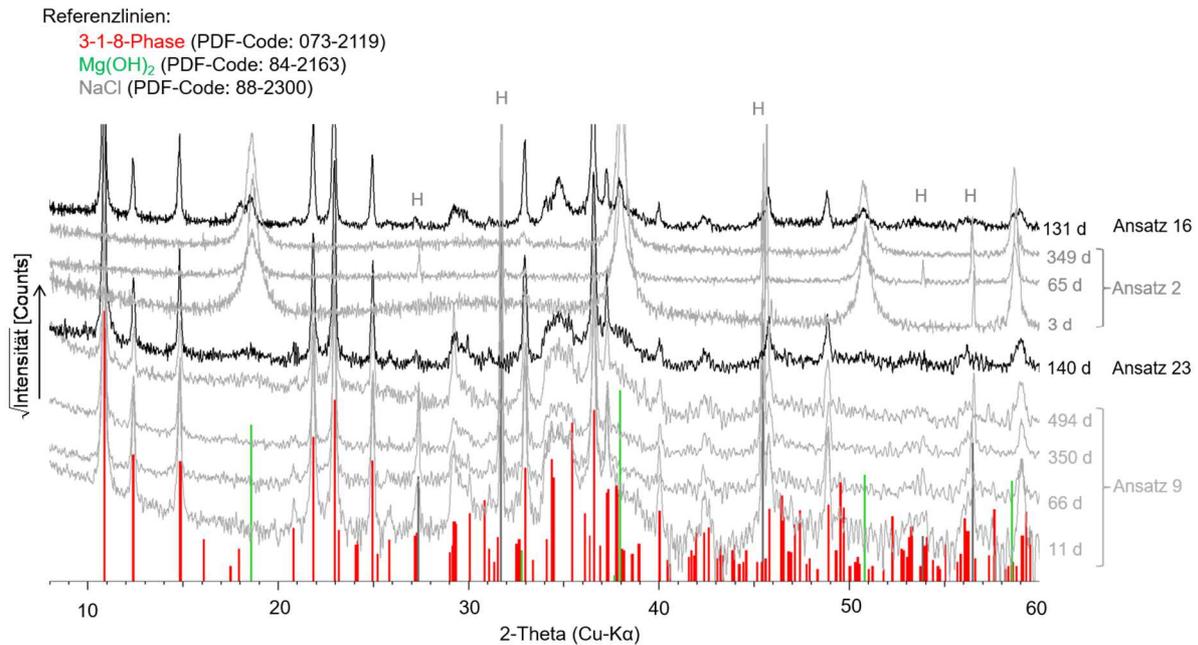


Abbildung 4-23: Zeitabhängige Entwicklung des Phasenbestandes in NaCl-gesättigten 0,56 molalen  $\text{MgCl}_2$ -Lösungen: Ansatz 2: Suspensionsansatz mit Vorgabe MgO nach 3 d bis 349 d; Ansatz 16: Phasenbestand nach 131 d, nach erneuter Vorlage des 535 d alten Festphasengemisches aus  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  und wenig 3-1-8-Phase von Ansatz 2; Ansatz 9: Suspensionsansatz Vorgabe 3-1-8-Phase (über Abbindereaktion präpariert) nach 11 d bis 494 d; Ansatz 23: Phasenbestand nach 140 d, nach erneuter Vorlage des 494 d alten Festphasengemisches aus wenig  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  und 3-1-8-Phase von Ansatz 9; Messungen erfolgten am D8 Discover, Schrittweite  $0,023^\circ$ , Zählrate 0,2 s.

Tabelle 4-10: Löslichkeitsdaten, Protonenkonzentrationen und  $-\log K_s$ -Werte im System  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  /  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^-$  //  $\text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{NaCl}$ -Sättigung bei 25 °C (Die wahrscheinlich besten Löslichkeitswerte sind hervorgehoben. Die enthaltenen Protonenkonzentrationen und  $-\log K_s$ -Werte werden in Kapitel 4.4.2 diskutiert.).

Nr.	vorgelegt Festphase (+ NaCl)	Rkt.-zeit [d]	zum Zeitpunkt der Probenahme						
			Lösung*			$-\lg \frac{m}{m^0}(\text{H}^+)$	$-\log K_s$	feste Phase (+NaCl)	
			[mol/(kg H <sub>2</sub> O)]						
<i>m</i> (MgCl <sub>2</sub> )	<i>m</i> (NaCl)	$10^3 m$ (2OH <sup>-</sup> )							
<b>Suspensionsansatz mit Vorgabe MgO:</b>									
1	MgO	534	0,20	5,57	0,34	-	-	Mg(OH) <sub>2</sub>	
2	MgO	534	0,56	4,86	0,78	-	-	Mg(OH) <sub>2</sub>	
3	MgO	534	1,00	4,19	1,71	-	-	3-1-8	
4	MgO	534	1,97	2,35	2,22	-	-	3-1-8	
5	MgO	510	3,01	0,98	2,88	-	-	3-1-8	
6	MgO	534	3,94	0,29	3,21	-	-	3-1-8	
7	MgO	510	5,51	0,04	3,89	-	-	3-1-8	
<b>Suspensionsansatz mit Vorgabe 3-1-8-Phase (präpariert in Abbindereaktion):</b>									
8	3-1-8	494	0,20	5,58	0,63	-	-	Mg(OH) <sub>2</sub> + 3-1-8	
9	3-1-8	494	0,56	4,86	0,93	-	-	Mg(OH) <sub>2</sub> + 3-1-8	
10	3-1-8	494	0,99	4,03	1,31	-	-	Mg(OH) <sub>2</sub> + 3-1-8	
11	3-1-8	535	1,99	2,31	2,01	-	-	3-1-8	
12	3-1-8	535	2,94	1,02	2,61	-	-	3-1-8	
13	3-1-8	535	4,04	0,29	2,87	-	-	3-1-8	
14	3-1-8	535	5,51	0,04	2,85	-	-	3-1-8	
<b>erneute Vorgabe der Bodenkörper (aus Suspensionsansätzen 1 bis 7):</b>									
15	Mg(OH) <sub>2</sub>	140	<b>0,20</b>	<b>5,57</b>	<b>0,18</b>	9,57	17,18	<b>Mg(OH)<sub>2</sub></b>	
16	Mg(OH) <sub>2</sub>	131	<b>0,56</b>	<b>4,83</b>	<b>0,52</b>	9,35	-	wenig <b>Mg(OH)<sub>2</sub>+3-1-8</b>	
17	3-1-8	131	<b>1,00</b>	<b>4,19</b>	<b>0,64</b>	9,14	25,98	<b>3-1-8</b>	
18	3-1-8	139	<b>1,97</b>	<b>2,35</b>	<b>0,94</b>	8,88	25,98	<b>3-1-8</b>	
19	3-1-8	144	<b>3,02</b>	<b>0,98</b>	<b>1,20</b>	8,77	26,05	<b>3-1-8</b>	
20	3-1-8	131	<b>3,95</b>	<b>0,29</b>	<b>1,58</b>	8,69	26,03	<b>3-1-8</b>	
21	3-1-8	140	<b>5,51</b>	<b>0,04</b>	<b>3,38</b>	8,71	26,14	<b>3-1-8</b>	
aus Suspensionsansätzen 8 bis 14:									
22	Mg(OH) <sub>2</sub> + 3-1-8	140	0,20	5,58	0,48	9,59	-	Mg(OH) <sub>2</sub> +wenig 3-1-8	
23	Mg(OH) <sub>2</sub> + 3-1-8	131	<b>0,56</b>	<b>4,86</b>	<b>0,59</b>	9,30	-	wenig <b>Mg(OH)<sub>2</sub>+3-1-8</b>	
24	Mg(OH) <sub>2</sub> + 3-1-8	131	<b>1,00</b>	<b>4,03</b>	<b>0,53</b>	9,10	26,08	<b>3-1-8</b>	
25	3-1-8	140	<b>1,99</b>	<b>2,30</b>	<b>0,92</b>	8,90	26,03	<b>3-1-8</b>	
26	3-1-8	144	<b>2,95</b>	<b>1,02</b>	<b>1,22</b>	8,86	26,31	<b>3-1-8</b>	
27	3-1-8	131	<b>4,04</b>	<b>0,29</b>	<b>1,56</b>	8,78	26,29	<b>3-1-8</b>	
28	3-1-8	140	<b>5,51</b>	<b>0,04</b>	<b>2,86</b>	8,76	26,27	<b>3-1-8</b>	

\*... relativer analytischer Fehler:  $\text{Na}^+$ -Konzentration  $\pm 1,9\%$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ -Konzentration  $\pm 0,32\%$ ,  $\text{Cl}^-$ -Konzentration  $\pm 0,55\%$ ,  $\text{OH}^-$ -Konzentration  $\pm 0,5\%$

#### 4.4.2 Protonenkonzentrationen der Gleichgewichtslösungen

In Analogie zum NaCl-freien System wurden auch hier die in den Gleichgewichtslösungen mit der pH-Elektrode gemessenen Potentialwerte entsprechend der Methode von ALTMAIER ET AL. [Altm 2003] in die Protonenkonzentrationen umgerechnet (siehe Kap. 6.7). Daraus erfolgte die Berechnung der Löslichkeitskonstanten von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  und der 3-1-8-Phase bei NaCl-Sättigung entsprechend der Bildungsreaktionen (Kap. 4.3.8 Gl. [4-3] für  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  bzw. Gl. [4-5] für die 3-1-8-Phase). Die jeweiligen Ergebnisse bei 25 °C nach 109 Tagen der erneuten Bodenkörpervorgabe sind in Tabelle 4-10 (Ansätze 15-28) zusammengestellt und in Abbildung 4-24 im Vergleich mit der Literatur gezeigt.

Für  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  als Bodenkörper in 0,2 molaler  $\text{MgCl}_2$ -Lösung wurde mit  $-\lg \{m/m^0(\text{H}^+)\} = 9,57$  eine niedrigere  $\text{H}^+$ -Lösungskonzentration ermittelt im Vergleich zur 3-1-8-Phase. Die  $\text{H}^+$ -Lösungskonzentration steigt für diese Phase von  $-\lg \{m/m^0(\text{H}^+)\} = 9,1$  in 1 molaler  $\text{MgCl}_2$ -Lösung auf bis zu  $-\lg \{m/m^0(\text{H}^+)\} = 8,7$  in 5,51 molaler Lösung, womit die Ergebnisse von [Altm 2014] bestätigt werden.

Am Koexistenzpunkt von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  und der 3-1-8-Phase in 0,56 molaler  $\text{MgCl}_2$ -Lösung wurde ein mittlerer Wert von  $-\lg \{m/m^0(\text{H}^+)\} = 9,325$  bestimmt. Dieser Wert wurde auch von ALTMAIER ET AL. ( $-\lg \{m/m^0(\text{H}^+)\} = 9,34$  [Altm 2014]) in vergleichbarer  $\text{MgCl}_2$ -Lösungskonzentration (0,5 molal  $\text{MgCl}_2$ , NaCl-gesättigt) angegeben, allerdings ausschließlich mit  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  als Bodenkörper.

Ergänzend sind in Abbildung 4-24 die von XIONG ET AL. [Xion 2010] ermittelten Daten für die 5-1-8-Phase im Bereich von  $0,5 \text{ molal} \geq m(\text{MgCl}_2) \leq 2 \text{ molal}$  gezeigt. Für die 5-1-8-Phase liegen die zugehörigen Protonenkonzentrationen unterhalb derer von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  und der 3-1-8-Phase, weshalb es sich auch im quaternären System um ein metastabiles Auftreten dieser Phase handelt.

Die für  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  berechnete Löslichkeitskonstante von  $-17,18$  bestätigt die existierenden Literaturdaten im quaternären System ( $\log K_{S,25^\circ\text{C}} = -17,01 \pm 0,1$  [Altm 2003],  $\log K_{S,25^\circ\text{C}} = -17,05 \pm 0,2$  [Xion 2008]) wie auch im ternären System  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ - $\text{MgCl}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$  ( $\log K_{S,25^\circ\text{C}} = -17,16 \pm 0,1$  [Altm 2003],  $\log K_{S,25^\circ\text{C}} = -16,94 \pm 0,2$  [Oest 2009]). Für die 3-1-8-Phase konnte eine Löslichkeitskonstante von  $-26,12 \pm 0,19$  bestimmt werden. Damit werden auch für die 3-1-8-Phase die bisherigen Literaturwerte im quaternären System bei NaCl-Sättigung ( $\log K_{S,25^\circ\text{C}} = -26,16 \pm 0,1$  [Altm 2014]) wie auch im ternären System ( $\log K_{S,25^\circ\text{C}} = -26,15 \pm 0,2$  [Altm 2003],  $\log K_{S,25^\circ\text{C}} = -25,92 \pm 0,2$  [Oest 2009]) bestätigt. In den Ansätzen mit einem Phasengemisch aus  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  und der 3-1-8-Phase wurden keine Löslichkeitskonstanten ermittelt.

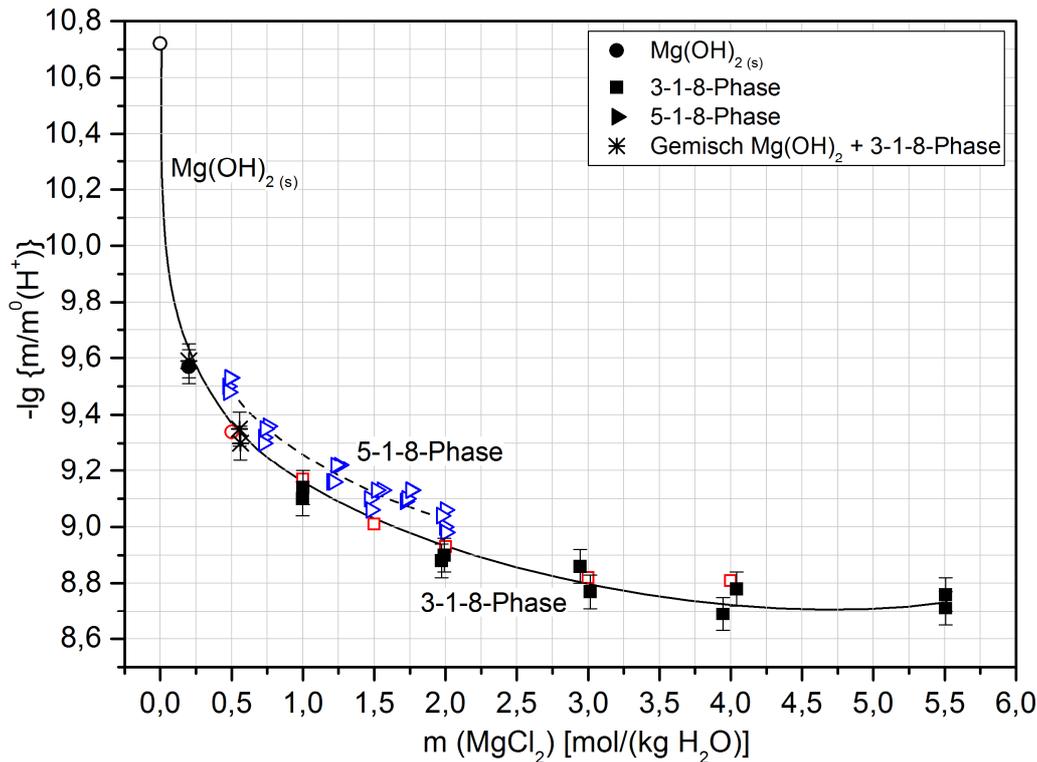


Abbildung 4-24: Protonenkonzentration im System  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  /  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^-$  //  $\text{H}_2\text{O}$  mit NaCl-Sättigung bei 25 °C (gefüllte Symbole: diese Arbeit) im Vergleich mit der Literatur (offene Symbole: schwarz [Altm 2003], blau [Xion 2010], rot [Altm 2014]); Trendlinien händig ergänzt.

#### 4.5 Zusammenfassende Diskussion der Löslichkeitsgleichgewichte in den basischen chloridischen Systemen bei 25 °C

Für die beiden basischen chloridischen Systeme  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ - $\text{MgCl}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$  (ternäres System) und  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  /  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^-$  //  $\text{H}_2\text{O}$  (quaternäres System) können nach den mehr als 3-jährigen Untersuchungen die Löslichkeitsgleichgewichte und die Protonenkonzentrationen der Gleichgewichtslösungen bei 25 °C angegeben werden. Die stabilen Bodenkörper sind in beiden Systemen  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  und die 3-1-8-Phase. Die 5-1-8-Phase tritt metastabil auf.

Die  $\text{OH}^-$ -Lösungskonzentrationen für beide Systeme sind vergleichend in Abbildung 4-25 dargestellt. Die  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -Isothermen zeigen einen identischen Verlauf bis der invariante Punkt  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ /3-1-8-Phase im quaternären System (mit NaCl-Sättigung) bei ca. 0,5 molal  $\text{MgCl}_2$  erreicht ist. Im ternären System steigt die  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -Isotherme noch bis ca. 1,75 molal  $\text{MgCl}_2$  an, der invariante Punkt mit der 3-1-8-Phase wird erst bei dieser höheren  $\text{MgCl}_2$ -Lösungskonzentration erreicht. Der Existenzbereich der 3-1-8-Phase weitet sich demnach in Gegenwart von NaCl zu geringeren  $\text{MgCl}_2$ -Lösungskonzentrationen hin aus. Die  $\text{OH}^-$ -Lösungskonzentration mit der 3-1-8-Phase als Bodenkörper liegt bei NaCl-Sättigung unterhalb derer im ternären System  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ - $\text{MgCl}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$ . Bei niedrigen  $\text{MgCl}_2$ -Konzentrationen ist dieser Konzentrationsunterschied deutlicher ausgeprägt als in den konzentrierten  $\text{MgCl}_2$ -Lösungen. Mit zunehmender  $\text{MgCl}_2$ -Lösungskonzentration sinkt die

4.5 Zusammenfassende Diskussion der Löslichkeitsgleichgewichte in den basischen chloridischen Systemen bei 25 °C

NaCl-Löslichkeit stark ab und entsprechend nähern sich die Hydroxidionen-Lösungskonzentrationen an die des ternären Systems an.

Ein Vergleich der Protonenkonzentrationen in den Gleichgewichtslösungen beider Systeme ist in Abbildung 4-26 gezeigt. In NaCl-haltigen bzw. gesättigten Lösungen stellen sich in Gegenwart von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  geringere  $\text{H}^+$ -Lösungskonzentrationen ein, als im NaCl-freien System. Die Löslichkeitsisothermen der 3-1-8-Phase zeigen in beiden Systemen einen identischen Verlauf, d.h. innerhalb der Fehlergrenzen gleiche  $\text{H}^+$ -Lösungskonzentrationen im gesamten  $\text{MgCl}_2$ -Konzentrationsbereich.

Der Vergleich der Löslichkeitskonstanten für  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  und die 3-1-8-Phase sowie der metastabilen 5-1-8-Phase im ternären und quaternären System ergibt innerhalb der Fehlergrenzen identische Werte (Tab. 4-11).

Tabelle 4-11: Vergleich der  $\log K_S$ -Werte für  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , die 3-1-8-Phase und 5-1-8-Phase in den Systemen  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  und  $\text{Na}^+, \text{Mg}^{2+} / \text{Cl}^-, \text{OH}^- // \text{H}_2\text{O}$  bei 25 °C.

Festphase	System $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$		System $\text{Na}^+, \text{Mg}^{2+} / \text{Cl}^-, \text{OH}^- // \text{H}_2\text{O}$	
	$\log K_S$	Quelle	$\log K_S$	Quelle
<b><math>\text{Mg}(\text{OH})_2</math> (Brucit)</b>	$-17,16 \pm 0,1$	[Altm 2003]	$-17,05 \pm 0,2$	[Xion 2008]
	$-16,94 \pm 0,2$	[Oest 2009]	$-17,01 \pm 0,1$	[Altm 2003]
	$-17,23 \pm 0,1$	diese Arbeit	$-17,18$	diese Arbeit
<b>3-1-8-Phase (<math>\text{Mg}_2\text{Cl}(\text{OH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}</math>)</b>	$-26,15 \pm 0,2$	[Altm 2003]	$-26,16 \pm 0,1$	[Altm 2014]
	$-25,92 \pm 0,2$	[Oest 2009]	$-26,12 \pm 0,2$	diese Arbeit
	$-26,09 \pm 0,1$	diese Arbeit		
<b>5-1-8-Phase (<math>\text{Mg}_3\text{Cl}(\text{OH})_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}</math>)</b>	$-43,36$	[Oest 2009]	$-43,21 \pm 0,3$	[Xion 2010]

4.5 Zusammenfassende Diskussion der Löslichkeitsgleichgewichte in den basischen chloridischen Systemen bei 25 °C

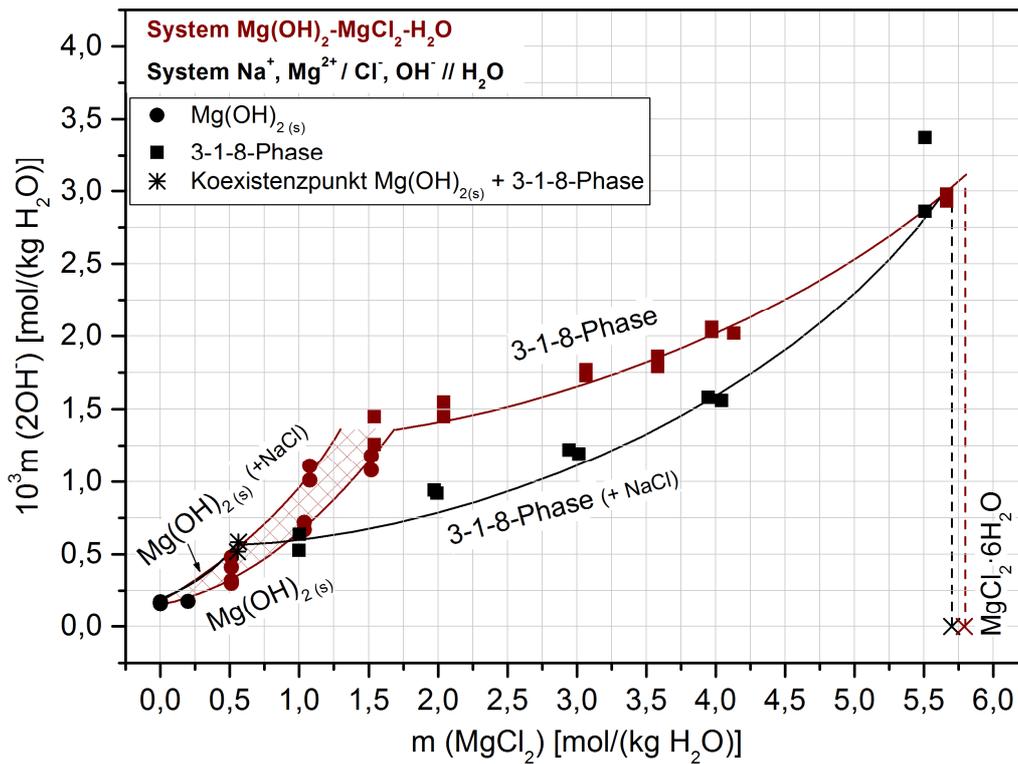


Abbildung 4-25: Vergleich der ermittelten Löslichkeitsdaten im ternären System  $\text{Mg(OH)}_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  (braun) und quaternären System  $\text{Na}^+, \text{Mg}^{2+} / \text{Cl}^-, \text{OH}^- // \text{H}_2\text{O}$  (schwarz) mit NaCl-Sättigung bei 25 °C; Trendlinien händig ergänzt.

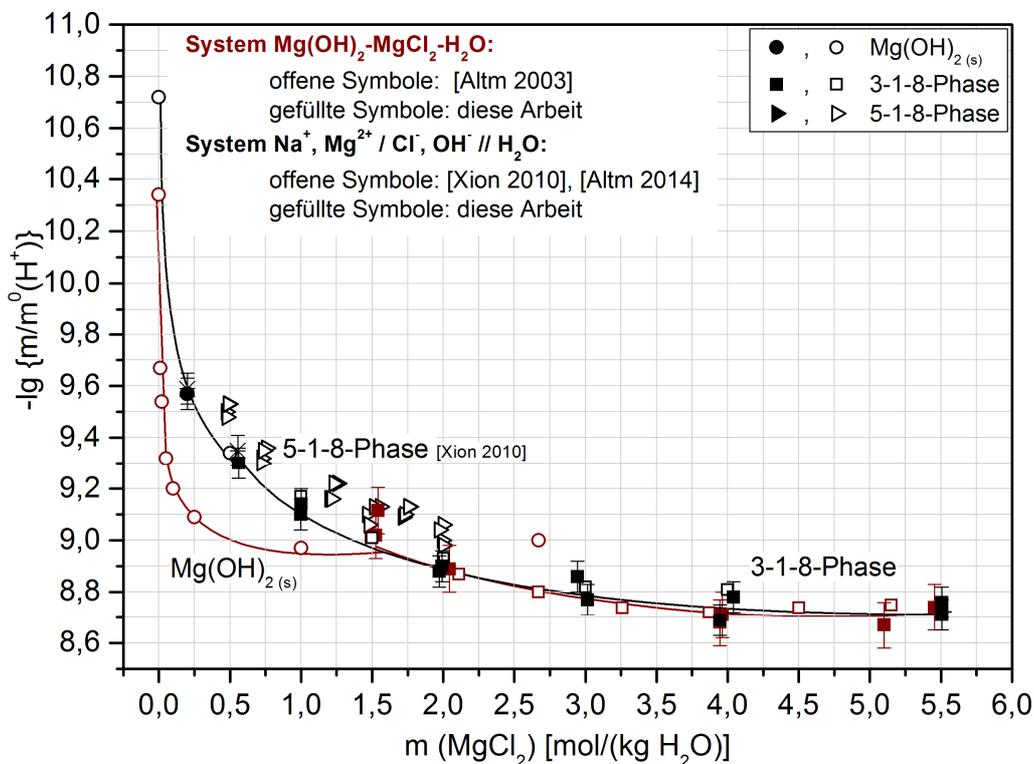


Abbildung 4-26: Vergleich der ermittelten Protonenkonzentrationen in den Gleichgewichtslösungen im System  $\text{Mg(OH)}_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  (braun) und im quaternären System  $\text{Na}^+, \text{Mg}^{2+} / \text{Cl}^-, \text{OH}^- // \text{H}_2\text{O}$  (schwarz) mit NaCl-Sättigung bei 25 °C; Trendlinien händig ergänzt.

## 4.6 Löslichkeitsgleichgewichte im System $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$

### 4.6.1 Isotherme bei 25 °C

Alle bei 25 °C erhaltenen Löslichkeitsdaten sind in Abbildung 4-27 dargestellt und in Tabelle 4-12 gelistet.  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , die 3-1-8- bzw. 5-1-2-Phase wurden als Bodenkörper erhalten. Der Abbau der anfangs klaren,  $\text{OH}^-$  übersättigten Lösungen führte in 1 molaler  $\text{MgSO}_4$ -Lösung zur Bildung von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  und der 3-1-8-Phase (zwischen 1,43 und 2,96 molal  $\text{MgSO}_4$ ). In den Suspensionsansätzen (Vorgabe von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , der 3-1-8- bzw. 5-1-2-Phase) wurden tendenziell niedrigere  $\text{OH}^-$ -Lösungskonzentrationen im Vergleich zu denen aus den anfangs klaren, übersättigten Lösungen analysiert. Die Vorgabe der 3-1-8-Phase in 2 molale  $\text{MgSO}_4$ -Lösung zeigte nach 692 Tagen ein Bodenkörpergemisch aus der 3-1-8- und 5-1-2-Phase (Abb. 4-28). In 2,53 und 3,01 molalen  $\text{MgSO}_4$ -Lösungen konnte nach 168 Tagen eine vollständige Umwandlung der jeweils vorgelegten 3-1-8-Phase in die 5-1-2-Phase beobachtet werden. Bei Vorgabe der 5-1-2-Phase in 1,47 und 2 molalen  $\text{MgSO}_4$ -Lösungen wurde nach 283 bzw. 281 Tagen keine Veränderung des Phasenbestandes festgestellt. Die analysierte  $\text{OH}^-$ -Lösungskonzentration lag jedoch deutlich unterhalb derer mit der 3-1-8-Phase bzw. dem Phasengemisch aus 3-1-8 und 5-1-2. Folglich handelt es sich bei der 5-1-2-Phase im Konzentrationsbereich von 1,47 bis 3,01 molal  $\text{MgSO}_4$  um die thermodynamisch stabile Phase. Die 3-1-8-Phase liegt metastabil im System  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  bei 25 °C vor.

In 0,5 und 1 molaler  $\text{MgSO}_4$ -Lösung liegen die Hydroxidionen-Lösungskonzentrationen für die 5-1-2-Phase (0,48 mmolal bzw. 0,92 mmolal  $2\text{OH}^-$ ) als auch für  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  ( $0,48 \pm 0,13$  mmolal  $2\text{OH}^-$  bzw.  $0,92 \pm 0,06$  mmolal  $2\text{OH}^-$ ) bei vergleichbaren Werten. D'ANS ET AL. [D'Ans 1941] bestimmten  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  als Bodenkörper in 0,70 molaler  $\text{MgSO}_4$ -Lösung mit einer Hydroxidionen-Konzentration von 0,56 mmolal  $2\text{OH}^-$ . Bis zu einer Lösungskonzentration von 1 mol  $\text{MgSO}_4/(\text{kg H}_2\text{O})$  kann anhand aller vorliegenden Daten nicht entschieden werden, ob  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  oder die 5-1-2-Phase der stabile Bodenkörper ist.

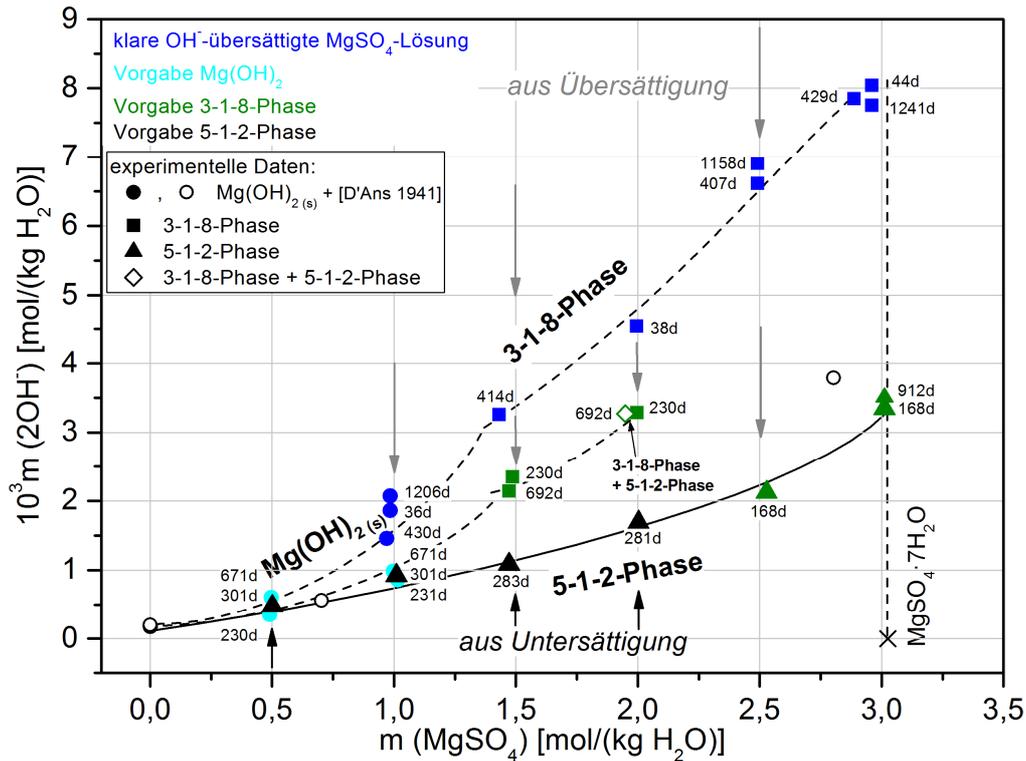


Abbildung 4-27: Löslichkeitsdaten im System  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  aus klarer  $\text{OH}^-$ -Übersättigung bzw. Suspensionsansätzen (Vorgabe  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , 3-1-8-Phase bzw. 5-1-2-Phase) im Vergleich zu [D'Ans 1941] (offene Symbole) nach 44 bis 1241 Tagen bei 25 °C; Trendlinien händig ergänzt.

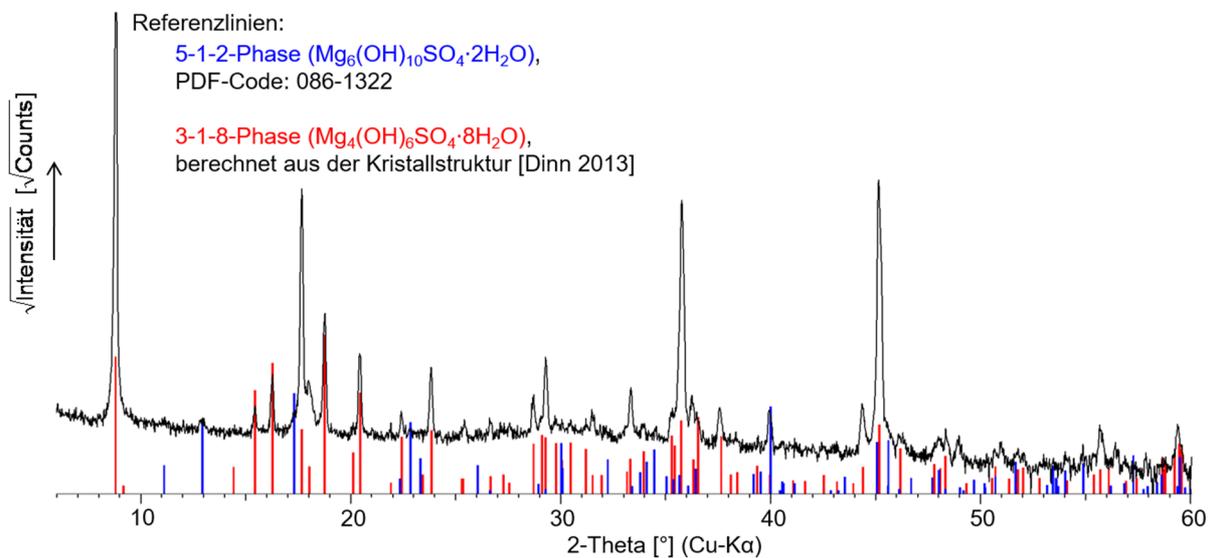


Abbildung 4-28: Pulverdiffraktogramm des metastabilen Festphasengemisches in 1,95 molaler  $\text{MgSO}_4$ -Lösung nach 692 Tagen bei 25 °C (Ansatz 11: Vorgabe einer 3-1-8-Phase in 2 molale  $\text{MgSO}_4$ -Lösung); Messung erfolgte am Gerät D8 Discover, Schrittweite 0,023°, Zählrate 0,2 s.

Tabelle 4-12: Löslichkeitsdaten im System Mg(OH)<sub>2</sub>-MgSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O nach Reaktionszeiten von 44 bis 1241 Tagen der Ansätze bei 25 °C (Die wahrscheinlich besten Löslichkeitswerte sind hervorgehoben.).

Nr.	Rkt.-zeit [d]	Lösung* [mol/(kg H <sub>2</sub> O)]		feste Phase
		<i>m</i> (MgSO <sub>4</sub> )	10 <sup>3</sup> <i>m</i> (2OH <sup>-</sup> )	
<b>Vorgabe Mg(OH)<sub>2</sub> (Typ M725):</b>				
8	230	<b>0,49</b>	<b>0,35</b>	<b>Mg(OH)<sub>2</sub></b>
	671	<b>0,49</b>	<b>0,60</b>	<b>Mg(OH)<sub>2</sub></b>
9	231	<b>1,02</b>	<b>0,86</b>	<b>Mg(OH)<sub>2</sub></b>
	671	<b>0,99</b>	<b>0,99</b>	<b>Mg(OH)<sub>2</sub></b>
<b>Vorgabe 3-1-8-Phase:</b>				
10	230	1,49	2,35	3-1-8 <sup>#</sup>
	692	1,47	2,14	3-1-8 <sup>#</sup>
11	230	1,99	3,28	3-1-8 <sup>#</sup>
	692	1,95	3,27	3-1-8 <sup>#</sup> + 5-1-2
12	168	<b>2,53</b>	<b>2,12</b>	<b>5-1-2</b>
13	168	3,01	3,35	5-1-2
	912	<b>3,01</b>	<b>3,51</b>	<b>5-1-2</b>
<b>aus klarer übersättigter Lösung:</b>				
1	36	0,99	1,86	Mg(OH) <sub>2</sub>
	1206	0,99	2,07	Mg(OH) <sub>2</sub>
2	430	0,97	1,46	Mg(OH) <sub>2</sub>
3	414	1,43	3,26	3-1-8 <sup>#</sup>
4	38	1,99	4,54	3-1-8 <sup>#</sup>
5	407	2,49	6,61	3-1-8 <sup>#</sup>
	1158	2,49	6,90	3-1-8 <sup>#</sup>
6	44	2,96	8,05	3-1-8 <sup>#</sup>
	1241	2,96	7,75	3-1-8 <sup>#</sup>
7	429	2,89	7,85	3-1-8 <sup>#</sup>
<b>Vorgabe 5-1-2-Phase:</b>				
14	301	<b>0,50</b>	<b>0,48</b>	<b>5-1-2</b>
15	301	<b>1,01</b>	<b>0,92</b>	<b>5-1-2</b>
16	283	<b>1,47</b>	<b>1,09</b>	<b>5-1-2</b>
17	281	<b>2,00</b>	<b>1,69</b>	<b>5-1-2</b>

#... metastabiler Bodenkörper

\*... relativer analytischer Fehler: Mg<sup>2+</sup>-Konzentration ± 0,32 %, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Konzentration ± 0,2 %, OH<sup>-</sup>-Konzentration ± 0,5 %

#### 4.6.2 Isotherme bei 40 °C

Die Ergebnisse nach 199 Tagen bis 1052 Tagen sind in Abbildung 4-29 dargestellt und in Tabelle 4-13 aufgelistet. Mg(OH)<sub>2</sub> bzw. die 5-1-2-Phase wurden als Bodenkörper bei 40 °C erhalten. Dabei lag Mg(OH)<sub>2</sub> im Bereich von 0,5 bis 1,5 molal MgSO<sub>4</sub> vor, unabhängig von der experimentellen Vorgehensweise (Übersättigungsansatz bzw. Vorgabe von Mg(OH)<sub>2</sub>). Die 5-1-2-Phase konnte im gesamten untersuchten MgSO<sub>4</sub>-Konzentrationsbereich als Bodenkörper nachgewiesen werden. Dieser Phasenbestand resultierte in den Übersättigungsansätzen (2,5 und 3,28 molalen MgSO<sub>4</sub>-Lösungen) wie auch nach Vorgabe

einer 3-1-8-Phase in 2 bis 3,3 molalen  $\text{MgSO}_4$ -Lösungen, welche sich vollständig in die 5-1-2-Phase umgewandelt hatte.

Im Bereich von 0,5 bis 1,5 molal  $\text{MgSO}_4$  liegen die Hydroxidionen-Lösungskonzentrationen mit der 5-1-2-Phase als Bodenkörper unterhalb derer für  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Folglich stellt auch bei 40 °C die 5-1-2-Phase den thermodynamisch stabilen Bodenkörper im untersuchten  $\text{MgSO}_4$ -Konzentrationsbereich bis zur Sättigung an  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  dar.  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  wurde zwischen 0,5 und 1,5 molal  $\text{MgSO}_4$  metastabil erhalten. Ob  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  eventuell bei sehr geringen  $\text{MgSO}_4$ -Lösungskonzentrationen (< 0,5 molal) noch ein kleines Stabilitätsgebiet besitzt, kann im Rahmen dieser Untersuchungen nicht beantwortet werden. Das Auftreten der 3-1-8-Phase konnte bei 40 °C nicht beobachtet werden, wobei deren zwischenzeitliche Existenz nach kürzeren Reaktionszeiten nicht auszuschließen ist.

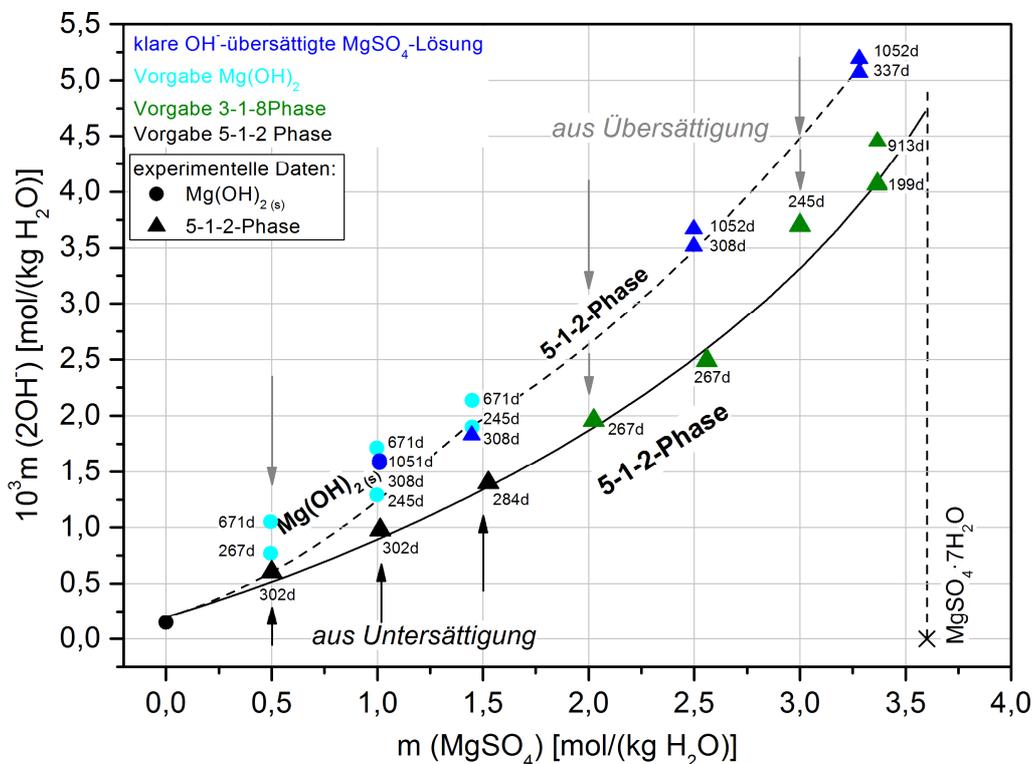


Abbildung 4-29: Löslichkeitsdaten im System  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  aus klarer  $\text{OH}^-$ -Übersättigung bzw. Suspensionsansätzen (Vorgabe  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , 3-1-8-Phase bzw. 5-1-2-Phase) nach 199 bis 1052 Tagen bei 40 °C; Trendlinien händig ergänzt.

In Abbildung 4-29 zeigt die 5-1-2-Phase, welche sich bei 40 °C aus übersättigten klaren Lösungen gebildet hat, höhere Hydroxidionen-Molalitäten als die 5-1-2-Phase aus allen anderen Ansätzen (aus Untersättigung durch Vorgabe der 5-1-2-Phase, aus Übersättigung durch Vorgabe der 3-1-8-Phase). Die so erhaltenen beiden Löslichkeitsisothermen für die 5-1-2-Phase unterscheiden sich in der  $\text{OH}^-$ -Lösungskonzentration im Mittel um 1 mmolal. Bei genauer Betrachtung der Pulverdiffraktogramme dieser verschiedentlich gebildeten 5-1-2-Phase sind Unterschiede erkennbar (vergrößerte Bereiche in Abb. 4-30). Für die aus den klaren, übersättigten Lösungen gebildete 5-1-2-Phase ist am Hauptreflex bei

17,3° 2-Theta eine zusätzliche Schulter erkennbar. Zudem sind weitere Reflexe (zwischen 33°-36° 2-Theta, bei 39,5° 2-Theta und ca. 48° 2-Theta) weniger gut aufgespalten bzw. deutlich überlagert und erscheinen somit als Berg (Ansatz-Nr. [3], [4] in Abb. 4-30). Als Ursache für die Reflexüberlagerungen können Mikrostruktur-Defekte in der Kristallstruktur der 5-1-2-Phase verantwortlich sein, da auch diese Phase die für Hydroxid-Salze typische Schichtstruktur (Kap. 3.3.2 Abb. 3-16a) besitzt. Derartige Strukturdefekte sind in Analogie zum Löslichkeitsverhalten der 3-1-8-Phase im System  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  bei 25 °C und 40 °C (Kap. 4.3.1) auch hier als Ursache für das unterschiedliche Löslichkeitsverhalten der 5-1-2-Phase anzunehmen.

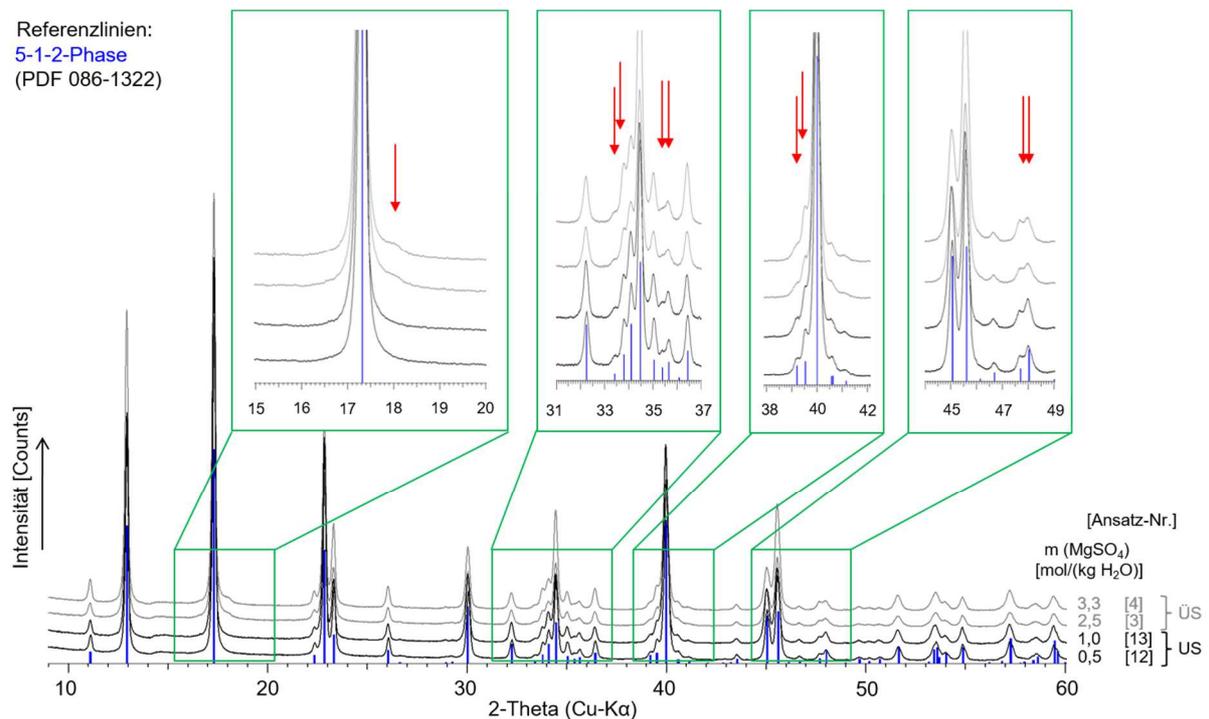


Abbildung 4-30: Pulverdiffraktogramme der 5-1-2-Phase gebildet aus der Untersättigung (= US; Suspensionsansätze mit Vorgabe der 5-1-2-Phase in 0,5 [Ansatz 12] bzw. 1 molale  $\text{MgSO}_4$ -Lösung [Ansatz 13]) und Übersättigung (= ÜS; Phasenbildung aus klarer,  $\text{OH}^-$ -übersättigter 2,5 [Ansatz 3] bzw. 3,3 molaler  $\text{MgSO}_4$ -Lösung [Ansatz 4]) bei 40 °C; Messungen erfolgten am D8 Discover, Schrittweite 0,023°; Zählrate 10 s.

Tabelle 4-13: Löslichkeitsdaten im System  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  nach Reaktionszeiten von 199 bis 1052 Tagen der Ansätze bei 40 °C (Die wahrscheinlich besten Löslichkeitswerte sind hervorgehoben.).

Nr.	Rkt.-zeit [d]	Lösung* [mol/(kg H <sub>2</sub> O)]		feste Phase
		<i>m</i> ( $\text{MgSO}_4$ )	$10^3 m$ ( $2\text{OH}^-$ )	
<b>Vorgabe 3-1-8-Phase:</b>				
8	267	<b>2,03</b>	<b>1,96</b>	<b>5-1-2</b>
9	267	<b>2,56</b>	<b>2,49</b>	<b>5-1-2</b>
10	245	<b>3,00</b>	<b>3,70</b>	<b>5-1-2</b>
11	199	3,37	4,08	5-1-2
	913	<b>3,37</b>	<b>4,46</b>	<b>5-1-2</b>

Nr.	Rkt.-zeit [d]	Lösung* [mol/(kg H <sub>2</sub> O)]		feste Phase
		<i>m</i> (MgSO <sub>4</sub> )	10 <sup>3</sup> <i>m</i> (2OH <sup>-</sup> )	
<b>aus klarer übersättigter Lösung:</b>				
1	308	1,01	1,58	Mg(OH) <sub>2</sub>
	1051	1,01	1,60	Mg(OH) <sub>2</sub>
2	308	1,45	1,83	5-1-2
3	308	2,49	3,51	5-1-2
	1052	2,49	3,67	5-1-2
4	337	3,28	5,07	5-1-2
	1052	3,28	5,19	5-1-2
<b>Vorgabe Mg(OH)<sub>2</sub> (Typ M725):</b>				
5	267	0,49	0,77	Mg(OH) <sub>2</sub>
	671	0,49	1,05	Mg(OH) <sub>2</sub>
6	245	0,99	1,29	Mg(OH) <sub>2</sub>
	671	0,99	1,72	Mg(OH) <sub>2</sub>
7	245	1,45	1,90	Mg(OH) <sub>2</sub>
	671	1,45	2,14	Mg(OH) <sub>2</sub>
<b>Vorgabe 5-1-2-Phase:</b>				
12	302	<b>0,50</b>	<b>0,60</b>	<b>5-1-2</b>
13	302	<b>1,01</b>	<b>0,98</b>	<b>5-1-2</b>
14	284	<b>1,53</b>	<b>1,40</b>	<b>5-1-2</b>

\*...relativer analytischer Fehler: Mg<sup>2+</sup>-Konzentration ± 0,32 %, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Konzentration ± 0,2 %, OH<sup>-</sup>-Konzentration ± 0,5 %

### 4.6.3 Isotherme bei 60 °C

Die Ergebnisse nach 21 bis 623 Tagen sind in Abbildung 4-31 graphisch gezeigt und in Tabelle 4-14 gelistet. Auch bei 60 °C wurden Mg(OH)<sub>2</sub> bzw. die 5-1-2-Phase als Bodenkörper erhalten. Im Bereich von 0,5 bis 1,5 molal MgSO<sub>4</sub> liegen die Gesamt-OH<sup>-</sup>-Lösungskonzentrationen für die Bodenkörper Mg(OH)<sub>2</sub> (nach dessen Vorgabe in 0,5 bis 1,5 molale MgSO<sub>4</sub>-Lösungen) bzw. die 5-1-2-Phase (nach Vorgabe dieser in 0,5 und 1,5 molale MgSO<sub>4</sub>-Lösungen) sehr nah beieinander. Folglich kann nicht entschieden werden, ob Mg(OH)<sub>2</sub> oder die 5-1-2-Phase der stabile Bodenkörper ist. In den konzentrierteren MgSO<sub>4</sub>-Lösungen wurde einzig die 5-1-2-Phase als stabiler Bodenkörper vorgefunden, unabhängig vom experimentellen Vorgehen.

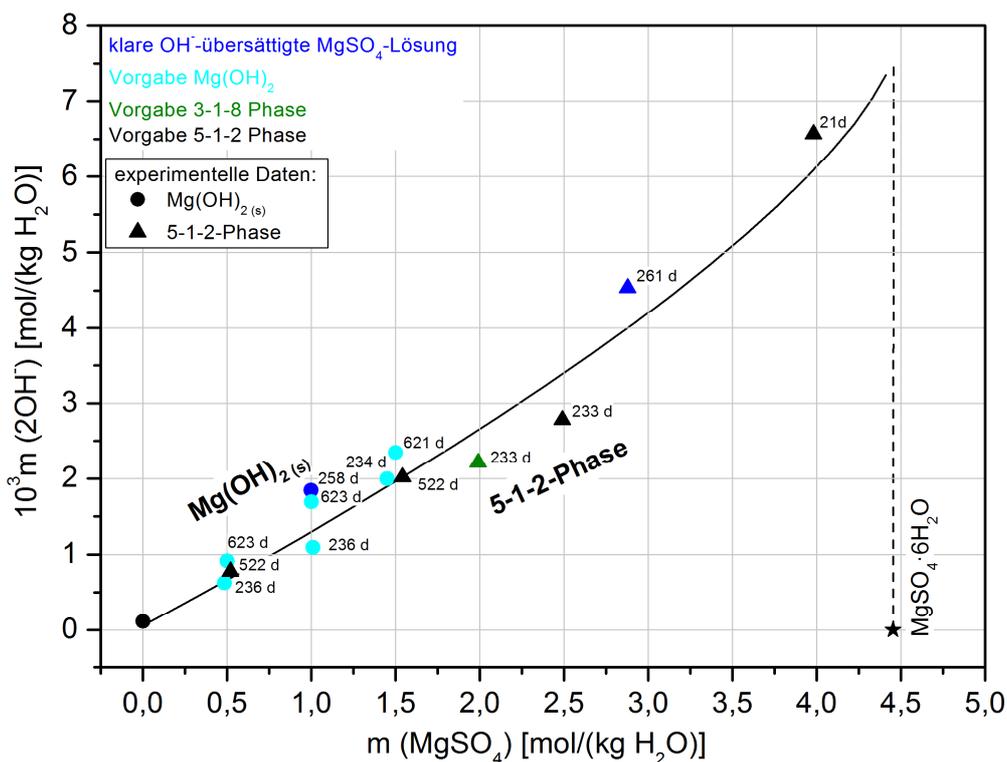


Abbildung 4-31: Löslichkeitsdaten im System  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  aus klarer  $\text{OH}^-$ -Übersättigung bzw. Suspensionsansätzen (Vorgabe  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , 3-1-8-Phase bzw. 5-1-2-Phase) nach 21 bis 623 Tagen bei  $60^\circ\text{C}$ ; Trendlinie händig ergänzt.

Tabelle 4-14: Löslichkeitsdaten im System  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  nach Reaktionszeiten von 21 bis 623 Tagen der Ansätze bei  $60^\circ\text{C}$  (Die wahrscheinlich besten Löslichkeitswerte sind hervorgehoben.).

Nr.	Rkt.-zeit [d]	Lösung* [mol/(kg H <sub>2</sub> O)]		feste Phase
		<i>m</i> (MgSO <sub>4</sub> )	10 <sup>3</sup> <i>m</i> (2OH <sup>-</sup> )	
<b>aus klarer übersättigter Lösung:</b>				
1	258	0,99	1,84	Mg(OH) <sub>2</sub>
2	261	<b>2,88</b>	<b>4,54</b>	<b>5-1-2</b>
<b>Vorgabe 3-1-8-Phase:</b>				
6	233	<b>1,99</b>	<b>2,21</b>	<b>5-1-2</b>
<b>Vorgabe Mg(OH)<sub>2</sub> (Typ M725):</b>				
3	236	<b>0,49</b>	<b>0,63</b>	<b>Mg(OH)<sub>2</sub></b>
	623	<b>0,50</b>	<b>0,91</b>	<b>Mg(OH)<sub>2</sub></b>
4	236	<b>1,01</b>	<b>1,09</b>	<b>Mg(OH)<sub>2</sub></b>
	623	1,00	1,69	Mg(OH) <sub>2</sub>
5	234	<b>1,45</b>	<b>1,99</b>	<b>Mg(OH)<sub>2</sub></b>
	621	1,50	2,35	Mg(OH) <sub>2</sub>
<b>Vorgabe 5-1-2-Phase:</b>				
7	522	<b>0,52</b>	<b>0,78</b>	<b>5-1-2</b>
8	522	<b>1,54</b>	<b>2,02</b>	<b>5-1-2</b>
9	233	<b>2,49</b>	<b>2,78</b>	<b>5-1-2</b>
10	21	<b>3,98</b>	<b>6,57</b>	<b>5-1-2</b>

\*... relativer analytischer Fehler:  $\text{Mg}^{2+}$ -Konzentration  $\pm 0,32\%$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ -Konzentration  $\pm 0,2\%$ ,  $\text{OH}^-$ -Konzentration  $\pm 0,5\%$

#### 4.6.4 Isothermen bei 80 °C, 100 °C und 120 °C

Die Ergebnisse der Löslichkeitsuntersuchungen bei 80 °C sind in Abbildung 4-32, für 100 °C in Abbildung 4-33 und für 120 °C in Abbildung 4-34 dargestellt. Zugehörige Zahlenwerte sind für alle Temperaturen in Tabelle 4-15 gelistet.

Bei 80 °C bis 120 °C lag unabhängig von der experimentellen Vorgehensweise jeweils im gesamten untersuchten  $\text{MgSO}_4$ -Konzentrationsbereich einzig die 5-1-2-Phase als stabiler Bodenkörper im Gleichgewicht vor.

Die Existenz von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  und der 3-1-8-Phase, welche bei 80 °C von DELYON [Dely 1936] nach 10 Tagen aus der Übersättigung als Bodenkörper erhalten wurden, konnte mit diesen Suspensionsansätzen nicht bestätigt werden.

Die bei 100 °C existierenden Löslichkeitsdaten der 5-1-2-Phase von SUGI ET AL. [Sugi 1958] reihen sich auf der Isotherme der hier ermittelten Daten für die 5-1-2-Phase ein (Abb. 4-33). Der Zweisalzpunkt zwischen der 5-1-2-Phase und  $\text{MgSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$  wurde von SUGI ET AL. in 4,11 molaler  $\text{MgSO}_4$ -Lösung mit einer Gesamt-Hydroxidionen-Lösungskonzentration von 9,2 mmolal  $2\text{OH}^-$  gefunden.

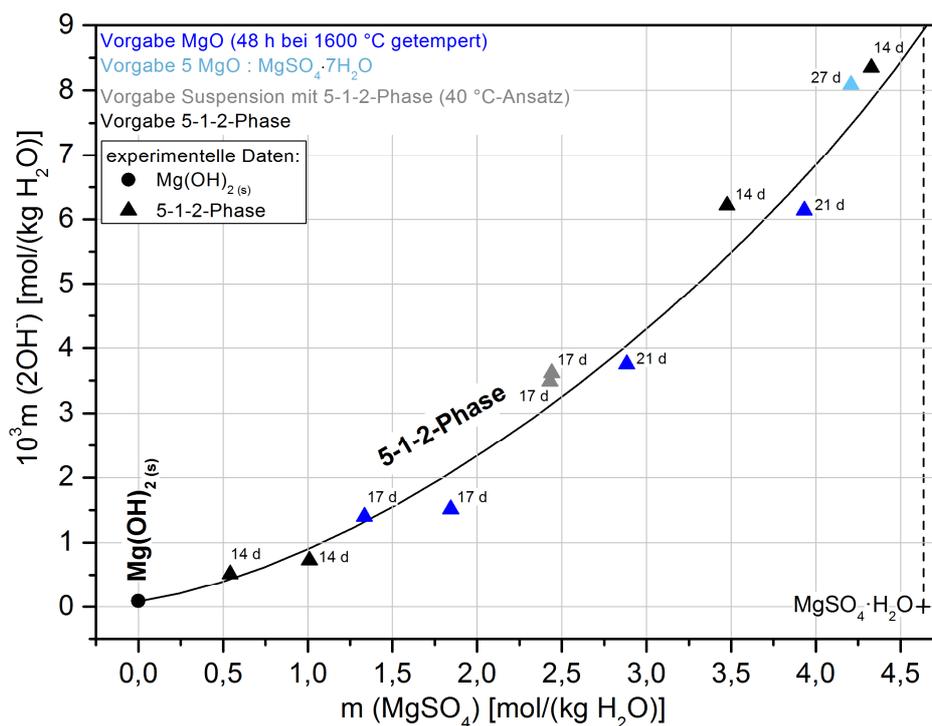


Abbildung 4-32: Löslichkeitsdaten im System  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  aus Suspensionsansätzen nach 14 bis 27 Tagen bei 80 °C; Trendlinie händig ergänzt.

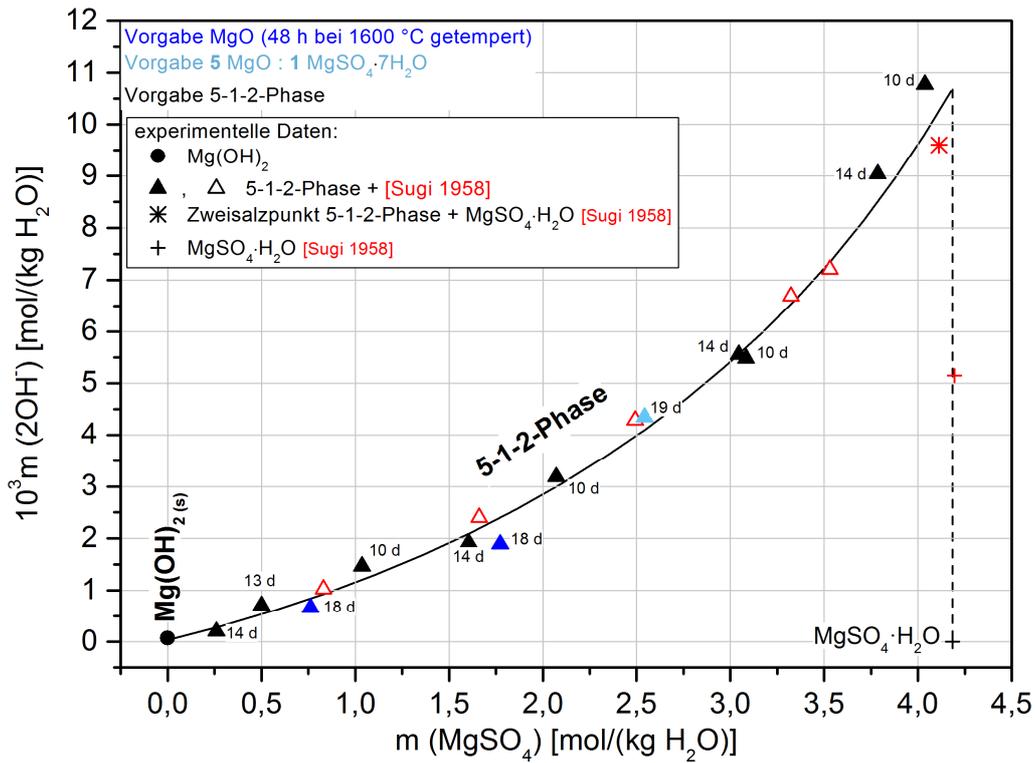


Abbildung 4-33: Löslichkeitsdaten im System  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  aus Suspensionsansätzen nach zehn bis 19 Tagen bei  $100\text{ }^\circ\text{C}$  im Vergleich mit SUGI ET AL. ([Sugi 1958] offene Symbole); Trendlinie händig ergänzt.

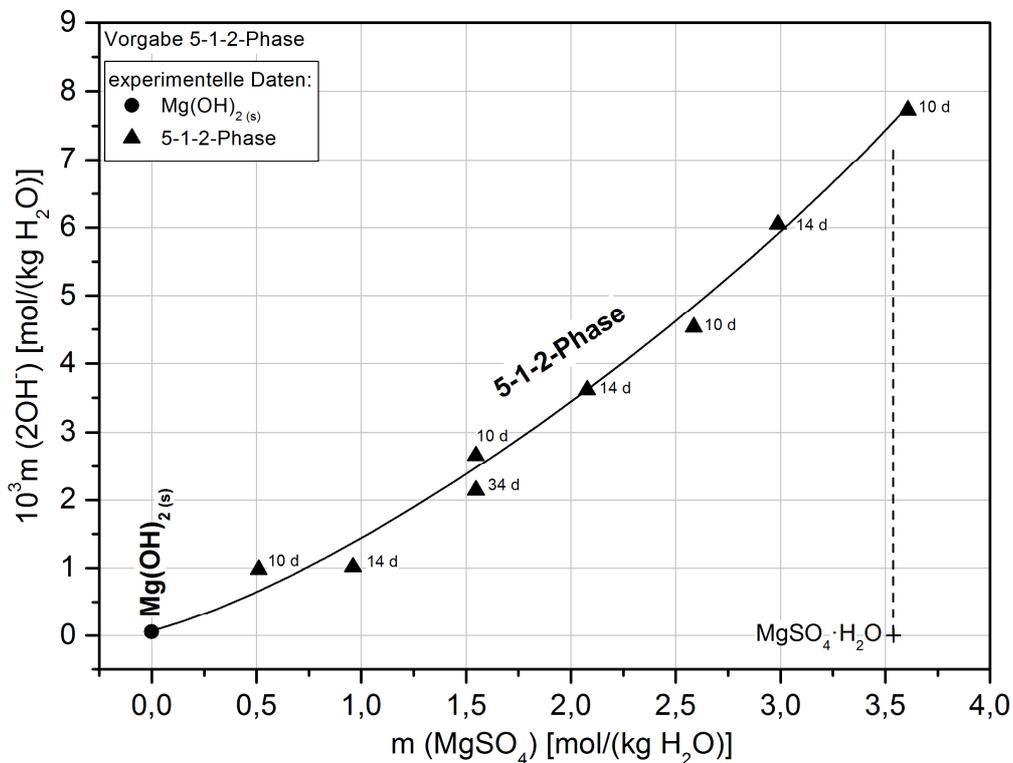


Abbildung 4-34: Löslichkeitsdaten im System  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  aus Suspensionsansätzen nach zehn bis 14 Tagen bei  $120\text{ }^\circ\text{C}$ ; Trendlinie händig ergänzt.

4.6 Löslichkeitsgleichgewichte im System Mg(OH)<sub>2</sub>-MgSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O

Tabelle 4-15: Löslichkeitsdaten im System Mg(OH)<sub>2</sub>-MgSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O bei 80 °C nach Reaktionszeiten von 14 bis 27 Tagen, 100 °C nach zehn bis 19 Tagen bzw. 120 °C nach zehn bis 34 Tagen.

Nr.	Rkt.-zeit [d]	Lösung* [mol/(kg H <sub>2</sub> O)]		feste Phase
		<i>m</i> (MgSO <sub>4</sub> )	10 <sup>3</sup> <i>m</i> (2OH <sup>-</sup> )	
<b>80 °C</b>				
<b>Vorgabe 5MgO : MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O:</b>				
1	27	4,21	8,09	5-1-2
<b>Vorgabe MgO (Typ M22, 48 h bei 1600 °C getempert):</b>				
8	17	1,34	1,40	5-1-2
9	17	1,85	1,52	5-1-2
10	21	2,88	3,76	5-1-2
11	21	3,93	6,14	5-1-2
<b>Vorgabe 5-1-2-Phase:</b>				
4	14	0,54	0,52	5-1-2
5	14	1,01	0,73	5-1-2
6	14	3,48	6,22	5-1-2
7	14	4,33	8,35	5-1-2
<b>Vorgabe einer Suspension (5-1-2-Phase in 2,5 molaler Lösung):</b>				
2	17	2,43	3,49	5-1-2
3	17	2,44	3,62	5-1-2
<b>100 °C</b>				
<b>Vorgabe 5MgO : MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O : H<sub>2</sub>O:</b>				
1	19	2,54	4,34	5-1-2
<b>Vorgabe MgO (Typ M22, 48 h bei 1600 °C getempert):</b>				
12	18	0,76	0,67	5-1-2
11	18	1,77	1,89	5-1-2
<b>Vorgabe 5-1-2-Phase:</b>				
2	14	0,26	0,20	5-1-2
7	13	0,50	0,71	5-1-2
3	10	1,04	1,47	5-1-2
4	14	1,61	1,92	5-1-2
8	10	2,07	3,19	5-1-2
6	14	3,04	5,56	5-1-2
5	10	3,08	5,48	5-1-2
9	14	3,79	9,04	5-1-2
10	10	4,04	10,78	5-1-2
<b>120 °C</b>				
<b>Vorgabe 5-1-2-Phase:</b>				
1	10	0,51	0,98	5-1-2
2	14	0,96	1,02	5-1-2
4	34	1,55	2,14	5-1-2
3	10	1,55	2,66	5-1-2
5	14	2,08	3,62	5-1-2
6	10	2,59	4,53	5-1-2
7	14	2,99	6,05	5-1-2
8	10	3,61	7,73	5-1-2

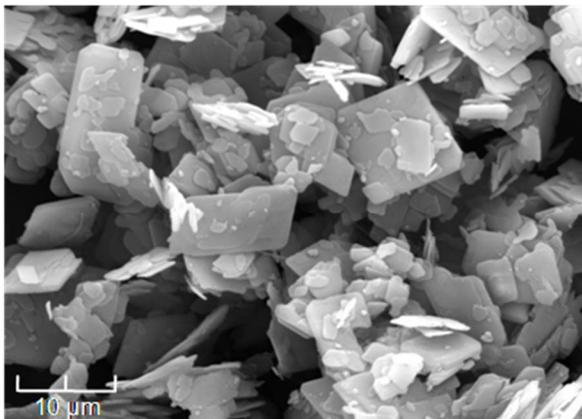
\*... relativer analytischer Fehler: Mg<sup>2+</sup>-Konzentration ± 0,32 %, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Konzentration ± 0,2 %, OH<sup>-</sup>-Konzentration ± 0,5 %

#### 4.6.5 Charakterisierung der 3-1-8-Phase im Vergleich zur 5-1-2-Phase

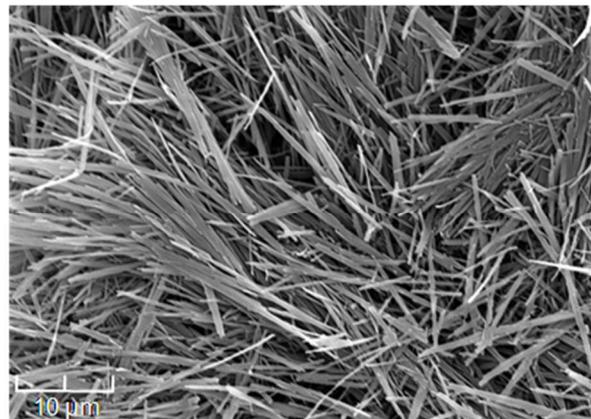
Die 3-1-8-Phase ( $= 3\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O} = \text{Mg}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) wurde im System bei 25 °C als metastabiler Bodenkörper aus der Übersättigung erhalten. Für diese Phase existieren in der Literatur bisher keine Daten zur strukturellen Charakterisierung. Aus diesem Grund wurde die Phase isoliert, im Vergleich mit der 5-1-2-Phase festphasenanalytisch (REM, TG/DTA, Raman-Spektroskopie) untersucht sowie mittels Röntgenpulverdiffraktometrie die Kristallstruktur in Zusammenarbeit mit dem Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart bestimmt. Die Ergebnisse wurden in [Dinn 2013] veröffentlicht.

#### Kristallformen

Die 3-1-8-Phase bildet flache plättchenförmige Kristallite aus (Abb. 4-36a). Im Gegensatz dazu kristallisiert die 5-1-2-Phase in Form langer dünner Nadeln (Abb. 4-36b), wie auch alle basischen Magnesiumchlorid-Hydrate (im analogen System  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ ).



a) 3-1-8-Phase

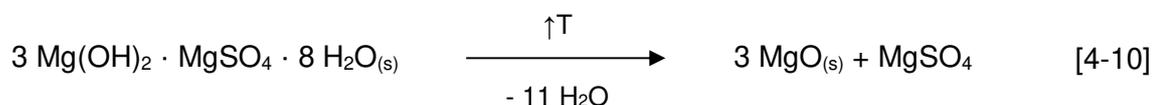


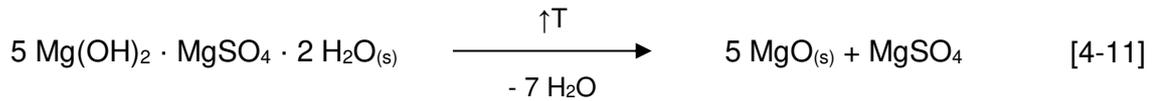
b) 5-1-2-Phase

Abbildung 4-35: REM-Aufnahmen der a) 3-1-8-Phase ( $3\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) und b) 5-1-2-Phase ( $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ).

#### Thermisches Verhalten

Mittels TG/DTA wurde das thermische Verhalten der 3-1-8- und 5-1-2-Phase bis 700 °C untersucht und ist vergleichend in Abbildung 4-36 dargestellt. Mit der Temperaturerhöhung kommt es zu einem stufenweisen Masseverlust in Korrelation mit endothermen Effekten. Das Endprodukt des thermischen Abbaus ist unter Abspaltung von Wasser in Fall beider Phasen  $x \text{MgO} + \text{MgSO}_4$  (Gl. [4-10] und [4-11]). Die anschließende Zersetzung von  $\text{MgSO}_4$  unter Abspaltung gasförmiger Schwefeloxide ( $\text{SO}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ) beginnt bei Temperaturen über 1000 °C und wurde nicht weiterverfolgt.





Die erste Massenabgabe der 3-1-8-Phase setzt bei etwa 40 °C ein und endet bei 100 °C mit einem Verlust von etwa 3,7 mol  $\text{H}_2\text{O}$  (15 %). Ab 100 °C setzt sich die Massenabgabe fort. Bei ca. 380 °C sind mit 32,8 % die 8 mol  $\text{H}_2\text{O}$  entsprechend der Formel abgespalten. Bis 700 °C findet die weitere Abgabe von 3 mol  $\text{H}_2\text{O}$  statt, welche der Entwässerung des noch verbliebenen  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  zuzuschreiben ist. Nach der vollständigen Dehydratation der 3-1-8-Phase entsprechend Gleichung [4-10] resultiert ein theoretischer Gesamtmassenverlust von 45,10 %, welcher mit dem gemessenen Wert (45,02 %  $\pm$  0,10 % bis 700 °C) innerhalb des Fehlers übereinstimmt.

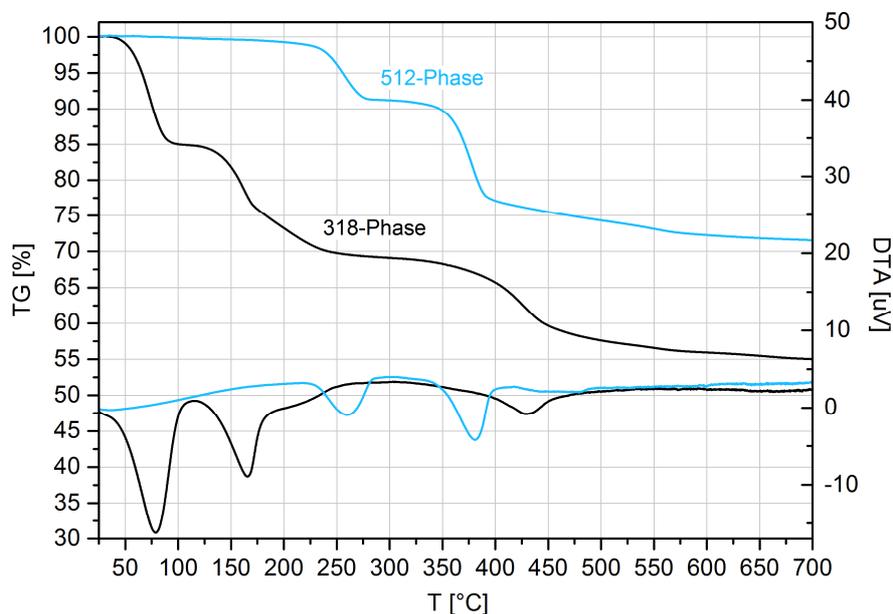


Abbildung 4-36: Thermische Abbaukurven der basischen Magnesiumsulfat-Hydrate 3-1-8 und 5-1-2 im Temperaturbereich von 25 °C bis 700 °C.

Die 5-1-2-Phase ist unter den gegebenen Messbedingungen (Heizrate: 5 K/min, offener Pt-Tiegel,  $\text{N}_2$ -Gasstrom: 300 mL/min) thermisch bis etwa 200 °C beständig. Daran anschließend werden bis 320 °C etwa  $2,16 \pm 0,02$  mol  $\text{H}_2\text{O}$  ( $8,7 \pm 0,1$  %, endothermer Effekt) abgegeben. Bis 700 °C erfolgt die weitere Abspaltung von 4,84 mol  $\text{H}_2\text{O}$  (=  $19,5 \pm 0,1$  % Massenverlust, endothermer Effekt). Der gemessene, resultierende Gesamtmassenverlust entsprechend Gleichung [4-11] liegt somit bei  $28,2 \pm 0,1$  % (= 7 mol  $\text{H}_2\text{O}$ ). Die Ergebnisse der thermischen Analyse bestätigen den Hydratwassergehalt von 2 mol  $\text{H}_2\text{O}$  entsprechend der Phasenstöchiometrie 5-1-2. Die von WALTER-LEVY [Walt 1936] und DEMEDIUK ET AL. [Deme 1957] angegebene Stöchiometrie 5-1-3 würde zu einem theoretischen Gesamtmassenverlust von 30,93 % führen. Da dieser höhere Wert im Rahmen des Fehlers

von  $\pm 0,10\%$  nicht gemessen wurde, wird im Einklang mit der Strukturanalyse die 5-1-2-Stöchiometrie für diese Phase nachgewiesen.

### Raman-Spektren

Die Raman-Spektren der 3-1-8- und 5-1-2-Phase sind vergleichend in Abbildung 4-37 gezeigt. Die intensive Bande bei etwa  $1000\text{ cm}^{-1}$  kann der symmetrischen Streckschwingung des Sulfates zugeordnet werden. Für die 3-1-8-Phase liegt diese Bande ( $989\text{ cm}^{-1}$ ) bei einer etwas kleineren Wellenzahl als für die 5-1-2-Phase ( $999\text{ cm}^{-1}$ ). Diese Verschiebung zu kleineren Wellenzahlen wird vermutlich durch Wasserstoffbrücken-Bindungen zwischen den Sauerstoffatomen der Sulfat-Tetraeder bzw. Wassermolekülen der Zwischenschichten und den endständigen OH-/H<sub>2</sub>O-Gruppen der MgO<sub>6</sub>-Oktaeder-Schichten der 3-1-8-Phase verursacht. Die kleineren Banden im Bereich um  $1200$  bis  $1100\text{ cm}^{-1}$  treten in beiden basischen Mg-Sulfat-Hydraten auf und werden durch asymmetrische S-O Streckschwingungen hervorgerufen. Die ebenfalls schwachen Banden im Bereich  $700\text{-}600\text{ cm}^{-1}$  und  $500\text{-}400\text{ cm}^{-1}$  werden durch symmetrische bzw. asymmetrische S-O Deformationsschwingungen verursacht. Aufgrund der geringen Intensität sind die Mg-O Streckschwingungen der MgO<sub>6</sub>-Oktaeder ( $800\text{-}100\text{ cm}^{-1}$ ) im Detail kaum von den asymmetrischen S-O Deformationsschwingungen zu unterscheiden.

Zum Vergleich ist das Raman-Spektrum von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  in Abbildung 4-37 gezeigt. Die intensivsten Mg-O Streckschwingungen des  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  liegen bei  $444,2\text{ cm}^{-1}$  und  $279\text{ cm}^{-1}$ .

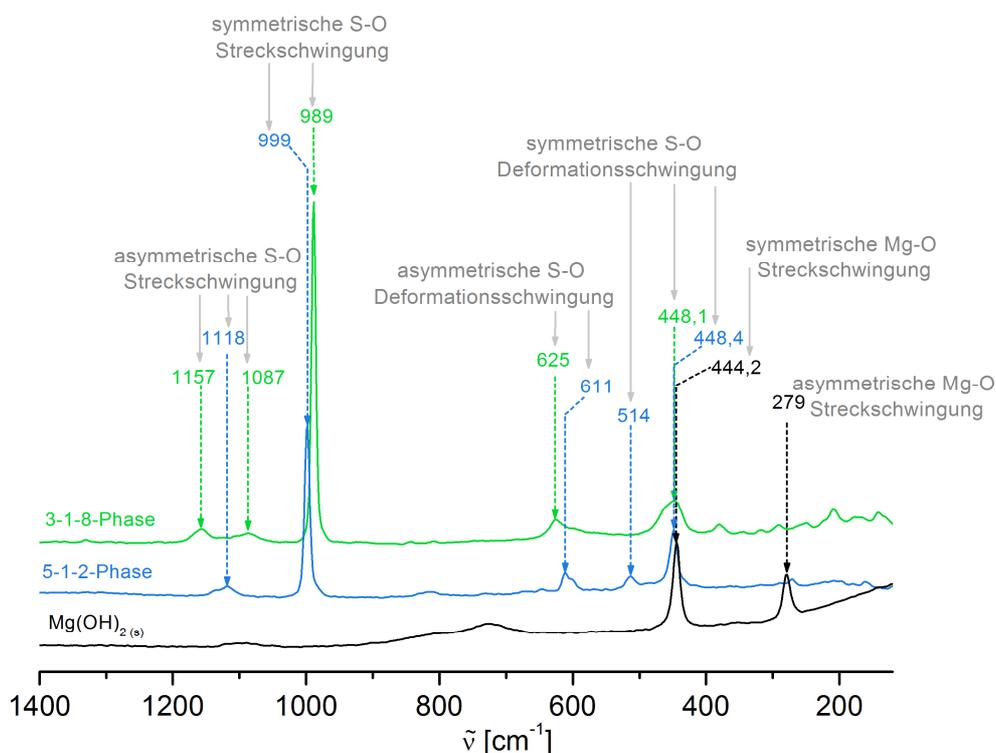


Abbildung 4-37: Vergleichender Ausschnitt der Raman-Spektren von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , 5-1-2-Phase und 3-1-8-Phase im Bereich von  $1400\text{ cm}^{-1}$  bis  $120\text{ cm}^{-1}$  [Dinn 2013].

**Kristallstruktur der 3-1-8-Phase**

Die 3-1-8-Phase kristallisiert im monoklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe  $C2/c$  (15) (cif-Datei in Anhang C). Analog der bisher bekannten Kristallstrukturen ternärer Salze im System  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  (Abb. 3-16 in Kap. 3.3.2) besteht auch die 3-1-8-Phase aus 6-fach von Sauerstoff koordinierten Magnesiumionen. Die verzerrten  $\text{MgO}_6$ -Oktaeder sind kantenverknüpft und bilden entlang der  $[-110]$ - und  $[110]$ -Ebene zueinander gekreuzt verlaufende Zweierketten (Abb. 4-39a).

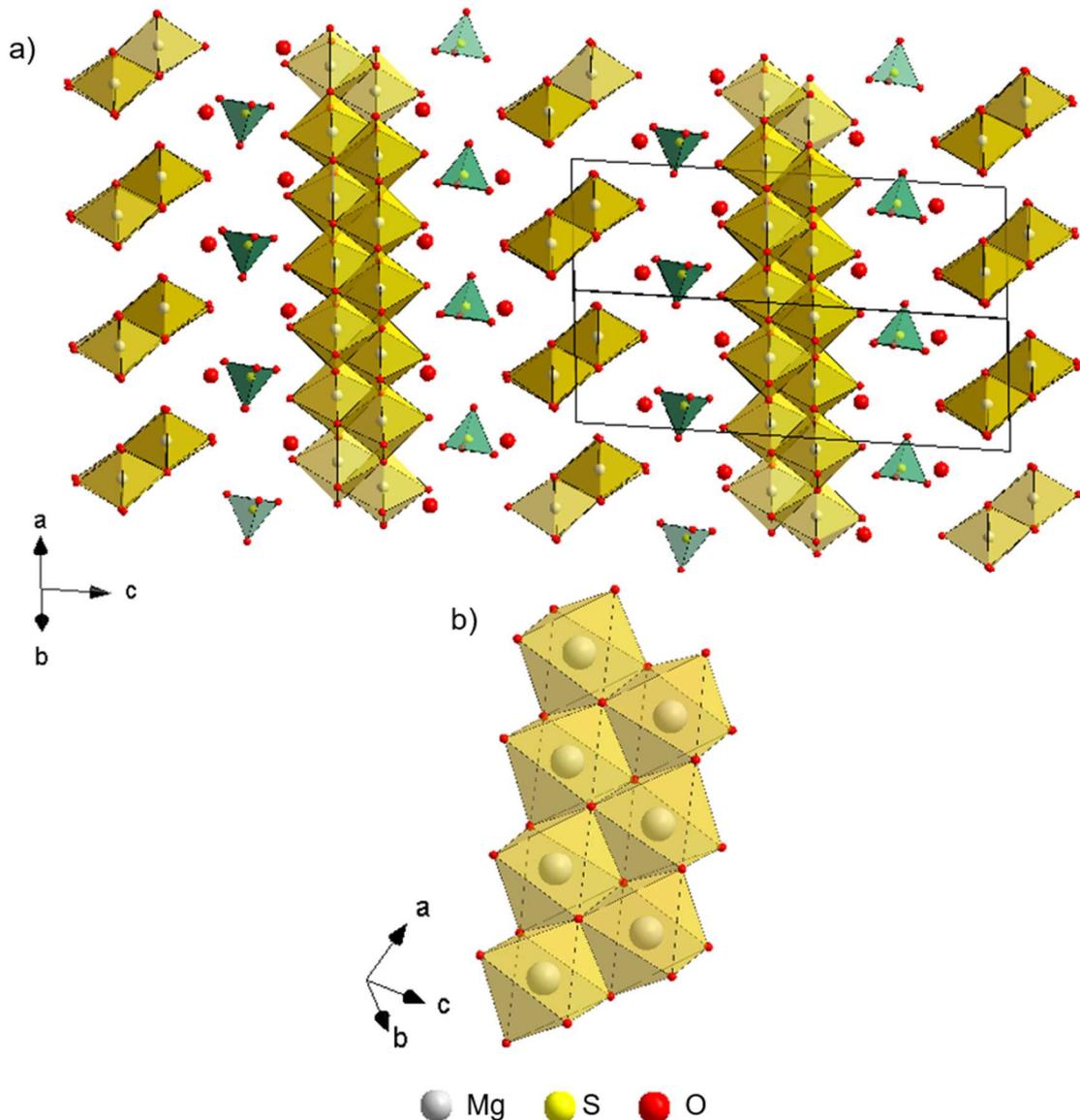


Abbildung 4-38: Ausschnitt der Kristallstruktur von  $3\text{Mg}(\text{OH})_2\cdot\text{MgSO}_4\cdot 8\text{H}_2\text{O}$  a) mit Blickrichtung entlang der  $[110]$ -Ebene und b) Detailansicht der Zweierketten aus verzerrten  $\text{MgO}_6$ -Oktaedern (cif-Datei in Anhang C; [Dinn 2013]).

Zwischen diesen jeweils parallelen Ketten befinden sich die Sulfat-Tetraeder zusammen mit nicht koordiniertem Sauerstoff ( $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle und/oder  $\text{OH}^-$ -Ionen). Innerhalb der Zweierketten ist jeder  $\text{MgO}_6$ -Oktaeder mit vier benachbarten Oktaedern verknüpft, welche vier

von 12 Kanten gemeinsam nutzen. Von den sechs Ecken eines  $\text{MgO}_6$ -Oktaeders werden drei von je drei Oktaedern geteilt, zwei von je zwei Oktaedern und eine Ecke bildet einen Scheitelpunkt (Abb. 4-39b). Die drei Ecken eines Oktaeders, welche von drei benachbarten geteilt werden, sind von Hydroxidionen besetzt. Die weiteren drei Ecken eines Oktaeders werden von zwei Wassermolekülen und einem Hydroxid-Ion gebildet. Die Struktur der 3-1-8-Phase wird von Wasserstoffbrücken zwischen  $\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$  in den Ketten und den Wassermolekülen in den Zwischenräumen stabilisiert.

Der Vergleich zur Kristallstruktur der Stöchiometrie-äquivalenten 3-1-8-Phase (Abb. 4-40) im System  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  zeigt Gemeinsamkeiten und Unterschiede auf. Die trikline 3-1-8-Chlorid-Phase besteht ebenfalls aus  $\text{MgO}_6$ -Oktaedern, welche allerdings nur entlang der *b*-Achse Zweierketten bilden. In den Zwischenräumen befinden sich die Chlorid-Ionen und Wassermoleküle.

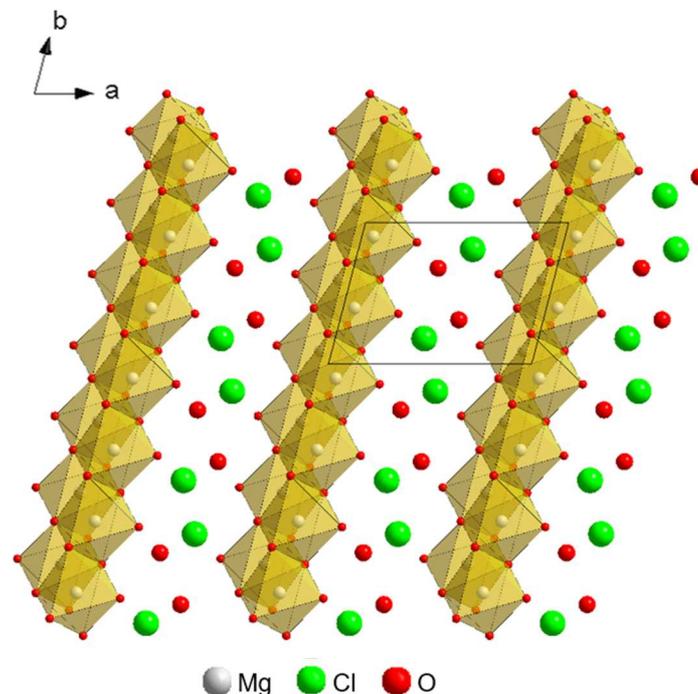


Abbildung 4-39: Ausschnitt der Kristallstruktur von  $3\text{Mg}(\text{OH})_2\cdot\text{MgCl}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$  mit Blickrichtung entlang der *c*-Achse [deWo 1953].

Der prinzipielle Unterschied zeigt sich in der Anordnung der  $\text{MgO}_6$ -Oktaeder-2er-Ketten. Im Fall der 3-1-8-Sulfat-Phase verlaufen diese gekreuzt zueinander, im Fall der 3-1-8-Chlorid-Phase parallel. Auch die äußere Erscheinungsform der beiden Phasen unterscheidet sich. Die 3-1-8-Chlorid-Phase bildet lange Nadeln aus, die Sulfat-Phase hingegen plättchenförmige Kristallite.

#### 4.6.6 Zusammenfassende Diskussion

Zusammenfassend sind alle Isothermen des ternären Systems  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  bei 25 °C bis 120 °C in Abbildung 4-40 mit den Literaturdaten bei 50 °C [Naka 1960] dargestellt. Im Gesamtbild zeigt sich, dass die 5-1-2-Phase offensichtlich das einzige basische Magnesiumsulfat-Hydrat ist, das im ternären System im untersuchten Temperaturbereich thermodynamisch stabil auftritt. Bezüglich dem Auftreten von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  als stabiler Bodenkörper besteht bei 25 °C anhand der experimentellen Daten bis in 1 molale  $\text{MgSO}_4$ -Lösungen die Unsicherheit, dass nicht entschieden werden kann, ob  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  oder die 5-1-2-Phase der stabile Bodenkörper ist. Für 40 °C bzw. 60 °C besteht diese Unsicherheit im Wesentlichen nur in 0,5 molaler  $\text{MgSO}_4$ -Lösung bzw. bis in 1,5 molale  $\text{MgSO}_4$ -Lösungen. Bei 80 °C wird in 0,5 molaler Lösung kein  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  mehr gefunden. Folglich kann aus dem Gesamtbild aller Ergebnisse abgeleitet werden, dass es entgegen dem chloridischen System ( $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ ) kein Existenzgebiet von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  in verdünnten  $\text{MgSO}_4$ -Lösungen zu geben scheint. Die Existenz von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  könnte in äußerst verdünnten  $\text{MgSO}_4$ -Lösungen ( $< 0,5$  molal) denkbar sein. Diese Konzentrationsbereiche waren aber nicht Gegenstand der Untersuchungen.  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  tritt im System (nachweislich ab 0,5 molal  $\text{MgSO}_4$ ) metastabil auf. Mit Erreichen der  $\text{MgSO}_4$ -Sättigung wird das Existenzgebiet der 5-1-2-Phase in Abhängigkeit von der Temperatur durch die Magnesiumsulfat-Hydrate  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  bzw.  $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  begrenzt. Die in Abbildung 4-40 gezeigten Löslichkeitsdaten von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  in  $m(\text{MgSO}_4) = 0$  molal bzw. der Magnesiumsulfat-Hydrate in  $m(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 0$  molal sind in Tabelle 4-16 aufgeführt. Die jeweiligen temperaturabhängigen Werte für  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  und  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  resultieren aus Modellrechnungen mit dem Datensatz von [THEREDA] (Release 01) in den binären Randsystemen  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-H}_2\text{O}$  bzw.  $\text{MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ .

Die 5-1-2-Phase zeigt im gesamten Temperaturbereich mit steigender Magnesiumsulfat-Lösungskonzentration eine deutliche Zunahme der Gesamt-OH-Lösungskonzentration. Dieser Trend setzt sich auch mit steigender Temperatur fort, allerdings weniger ausgeprägt. Die von NAKAYAMA [Naka 1960] angegebenen Löslichkeitsdaten bei 50 °C liegen oberhalb der hier ermittelten 120 °C-Isotherme und damit vermutlich noch im übersättigten OH-Konzentrationsbereich.

Die ausschließlich bei 25 °C beobachtete 3-1-8-Phase wurde aus der Übersättigung erhalten. Die OH-Lösungskonzentrationen für diese Phase sind höher als für die 5-1-2-Phase in gleichen  $\text{MgSO}_4$ -Lösungskonzentrationen. Die 3-1-8-Phase zeigt auch die Tendenz sich mit der Zeit in die 5-1-2-Phase umzuwandeln und stellt so eine metastabile Phase im System dar. Die basischen Magnesiumsulfat-Hydrate 5-1-2 und 3-1-8 wurden strukturell charakterisiert.

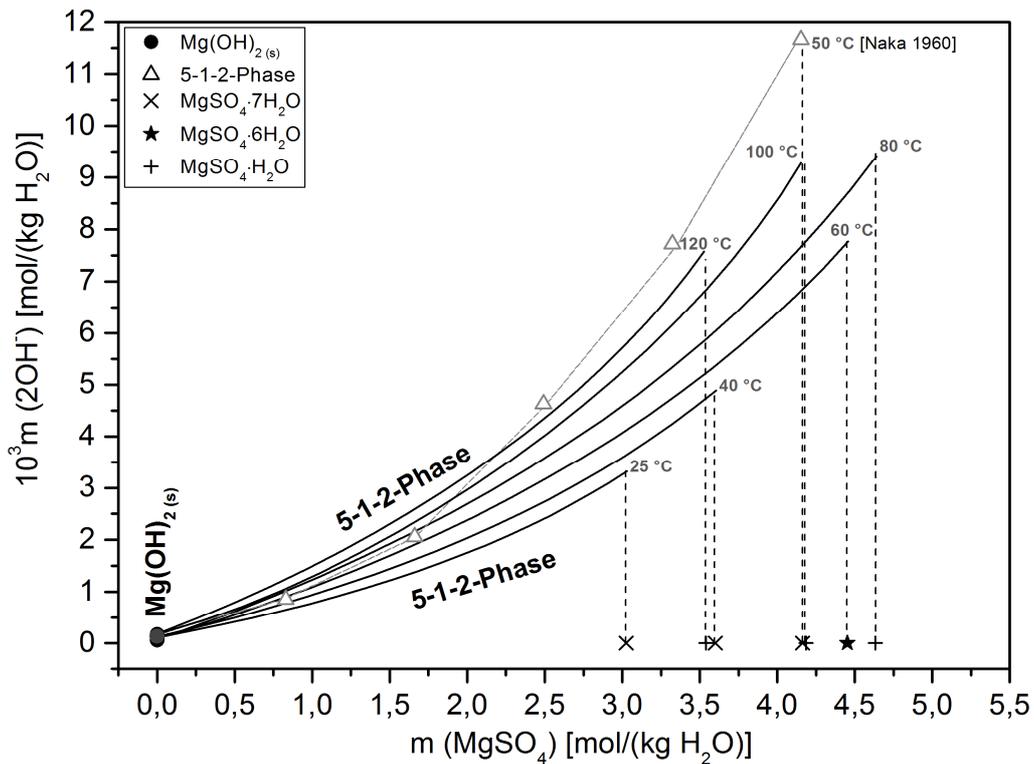


Abbildung 4-40: Löslichkeitsisothermen im System  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  bei 25 °C bis 120 °C, ergänzt um Literaturdaten (100 °C rot [Sugi 1958], 50 °C grau [Naka 1960]); Trendlinien händig ergänzt.

Tabelle 4-16: Lösungskonzentrationen von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  bzw.  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (berechnet mit [THEREDA]) bei 25 °C bis 120 °C.

	$10^4 m(2\text{OH}^-)$ [mol/(kg H <sub>2</sub> O)]	feste Phase	$m(\text{MgSO}_4)$ [mol/(kg H <sub>2</sub> O)]	feste Phase
	bei 0 mol $\text{MgSO}_4$ /(kg H <sub>2</sub> O)		bei 0 mol $\text{OH}^-$ /(kg H <sub>2</sub> O)	
25 °C	1,67	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	3,05	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
40 °C	1,45	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	3,69	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
50 °C	1,31	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	4,20	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
60 °C	1,18	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	4,48	$\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
80 °C	0,95	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	4,61	$\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
100 °C	0,75	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	4,17	$\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
120 °C	0,58	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	3,50	$\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

## 5 Thermodynamische Modellierung der Löslichkeitsgleichgewichte

Mithilfe der thermodynamischen Modellierung können Löslichkeitsgleichgewichte in einfachen bis zu komplexen chemischen Systemen berechnet werden. Für die thermodynamische Beschreibung solcher Systeme müssen neben Lösungszusammensetzung und Löslichkeitskonstante zugehöriger Bodenkörper auch die zwischen den in Lösungen auftretenden Spezies-Wechselwirkungen berücksichtigt werden. In Elektrolytlösungen sind dies Ionen und Assoziate, zwischen denen weitreichende Coulomb-Kräfte sowie kurzreichweitige spezifische Ionen-Ionen- und Ionen-Lösungsmittel-Wechselwirkungen bestehen.

In dieser Arbeit wurde das Aktivitätskoeffizientenmodell nach PITZER [Pitz 1991] angewandt (siehe Kap. 2.1.1). Die Ergebnisse der Löslichkeitsuntersuchungen wurden benutzt, um durch eine systematische Variation der Modellparameter in vorgegebenen Grenzen die Löslichkeitsgleichgewichte in den ternären Systemen  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  und  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  im Temperaturbereich von 25 °C bis 60 °C und dem quaternären System  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  /  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^-$  //  $\text{H}_2\text{O}$  bei 25 °C zu berechnen und mit den experimentell erhaltenen Ergebnissen in Übereinstimmung zu bringen.

### 5.1 Bisheriger Kenntnisstand

Ausgangspunkt der Modellierungen in den Systemen  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  /  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^-$  //  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  ist ein Datensatz der THEREDA-Datenbank (= Thermodynamische Referenzdatenbasis [THEREDA], THEREDA\_PIT\_CAPP\_r01.dat, Release 01). Dieser Datensatz basiert auf dem Aktivitätskoeffizientenmodell nach PITZER und ist bei  $T = 25$  °C mit dem in der Geochemie allgemein bekannten HMW84-Modell [Harv 1984] weitestgehend kompatibel.

Das HMW-Modell, benannt nach den Autoren HARVIE, MØLLER und WEARE, wurde 1980 [Harv 1980] entwickelt und 1984 (HMW84-Modell) erweitert. Dabei handelt es sich um ein Gleichgewichtsmodell zur Berechnung von Minerallöslichkeiten im komplexen System  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{H}^+$  /  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  /  $\text{CO}_2$  /  $\text{H}_2\text{O}$  bei 25 °C bis hin zu hohen Ionenstärken (20 molal [Harv 1984]) und variablen  $\text{CO}_2$ -Drücken bis ca. 2 bar.

Der THEREDA-Datensatz (THEREDA\_PIT\_CAPP\_r01.dat) ermöglicht polytherme Löslichkeitsberechnungen im System  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  /  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  //  $\text{H}_2\text{O}$ . Für die hier untersuchten basischen chloridischen Systeme wurden die im HMW-Modell enthaltenen Wechselwirkungsparameter sowie die Löslichkeitskonstante der 3-1-8-Phase bei 25 °C

unverändert übernommen. Die Anpassung des chemischen Potentials der 3-1-8-Phase erfolgte bei HARVIE ET AL. [Harv 1984] an die zum damaligen Zeitpunkt einzig verfügbaren Löslichkeitsdaten von D'ANS ET AL. [D'Ans 1955]. Die Anpassung an diese Daten ist allerdings ungeeignet, da [D'Ans 1955] die 3-1-8-Phase mit Natriumhydroxid-Lösung in  $\text{MgCl}_2$ -Lösungen gefällt hatten. Folglich sind die resultierenden Löslichkeitsdaten dem quaternären System  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  /  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^-$  //  $\text{H}_2\text{O}$  zuzuordnen (siehe auch Kap. 3.2.2) und nicht wie behauptet dem ternären System  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ - $\text{MgCl}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$ . Der mit den Daten von [D'Ans 1955] erhaltene  $K_s$ -Wert für die 3-1-8-Phase wurde bereits von [Altm 2003] bestätigt.

Die Löslichkeitsgleichgewichte im ternären System  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ - $\text{MgSO}_4$ - $\text{H}_2\text{O}$  können bisher weder mit dem aktuellen THEREDA- noch dem HMW84-Datensatz berechnet werden. In beiden Datensätzen fehlen Löslichkeitskonstanten für basische Magnesiumsulfat-Salze und entsprechend wirksame Wechselwirkungsparameter.

Für  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  (Brucit) als Festphase kann die Löslichkeit mit dem THEREDA-Datensatz bis 120 °C berechnet werden. Löslichkeitskonstante und Wechselwirkungsparameter basieren auf den experimentellen Löslichkeitsdaten des binären Systems  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ - $\text{H}_2\text{O}$  (siehe Abb. 3-1 in Kap. 3.1.1 nach [Trav 1929], [Lamb 1982], [Lamb 1992]). Alle basischen binären Wechselwirkungen in den Systemen  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ - $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ - $\text{MgCl}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$  werden im THEREDA-Datensatz analog HARVIE ET AL. [Harv 1984] der Lösungsspezies  $[\text{MgOH}]^+$  zugeordnet. Dabei unterscheiden sich die Datensätze nach HARVIE ET AL. und der Thermodynamischen Referenzdatenbasis [THEREDA] lediglich um eine Neuanpassung der Stabilitätskonstante von  $[\text{MgOH}]^+$  an die aktuelleren Daten von PALMER ET AL. [Palm 1997] mit der zugehörigen Temperaturfunktion bis 100 °C.

Alle im THEREDA-Datensatz enthaltenen Festphasen, basischen Lösungsspezies und Wechselwirkungsparameter zwischen den Lösungsspezies  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $[\text{MgOH}]^+$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  und  $\text{HSO}_4^-$ , sind in Tabelle 5-1 zusammengefasst. Für die Mehrzahl dieser Parameter enthält der Datensatz Temperaturfunktionen bis 120 °C (jeweilige Temperaturfunktionen im Datensatz in Anhang B zu finden). Einzig für die 3-1-8-Phase und Wechselwirkungen mit der basischen Lösungsspezies  $[\text{MgOH}]^+$  sind sowohl die Binärparameter  $\beta^{(0)}$  und  $\beta^{(1)}$  als auch der Mischungsparameter  $\psi$  ausschließlich bei 25 °C enthalten und daher in Tabelle 5-1 eingetragen.

## 5.1 Bisheriger Kenntnisstand

Tabelle 5-1: Festphasen, ionischen Lösungsspezies und Pitzer-Parameter im System Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> / Cl<sup>-</sup>, OH<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> // H<sub>2</sub>O im THEREDA-Datensatz (in Rot: Parameter für ausschließlich 25 °C mit zugehörigen Werten; für alle anderen Parameter sind die Temperaturfunktionen um Anhang B zu finden).

<b><math>\Delta_R G</math> der Festphasen [J/mol]</b>		
<b style="color: red;">3-1-8-Phase:</b> 148.656,36 Mg(OH) <sub>2</sub> NaCl MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 3Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·MgSO <sub>4</sub>	MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O MgSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O MgSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O NaHSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·NaHSO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·10H <sub>2</sub> O 3NaCl·9Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·MgSO <sub>4</sub>
<b><math>\Delta_R G</math> der basischen Lösungsspezies [J/mol]</b>		
[MgOH] <sup>+</sup>		
<b>Binärparameter</b>		
<b>Kation_Anion</b> <span style="color: red;"><math>\beta^{(0)}</math> ([MgOH]<sup>+</sup>_Cl<sup>-</sup>) = -0,01</span> <span style="color: red;"><math>\beta^{(1)}</math> ([MgOH]<sup>+</sup>_Cl<sup>-</sup>) = 1,658</span> $C^{(\varphi)}$ ([MgOH] <sup>+</sup> _Cl <sup>-</sup> ) = nicht enthalten	<b>Kation_Anion</b> $\beta^{(0)}$ (Na <sup>+</sup> _OH <sup>-</sup> ) $\beta^{(1)}$ (Na <sup>+</sup> _OH <sup>-</sup> ) $C^{(\varphi)}$ (Na <sup>+</sup> _OH <sup>-</sup> )	<b>Kation_Anion</b> $\beta^{(0)}$ (Na <sup>+</sup> _HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ) $\beta^{(1)}$ (Na <sup>+</sup> _HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ) $C^{(\varphi)}$ (Na <sup>+</sup> _HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> )
$\beta^{(0)}$ (Mg <sup>2+</sup> _Cl <sup>-</sup> ) $\beta^{(1)}$ (Mg <sup>2+</sup> _Cl <sup>-</sup> ) $C^{(\varphi)}$ (Mg <sup>2+</sup> _Cl <sup>-</sup> )	$\beta^{(0)}$ (Mg <sup>2+</sup> _HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ) $\beta^{(1)}$ (Mg <sup>2+</sup> _HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ) $C^{(\varphi)}$ (Mg <sup>2+</sup> _HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> )	$\beta^{(0)}$ (Na <sup>+</sup> _SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ) $\beta^{(1)}$ (Na <sup>+</sup> _SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ) $C^{(\varphi)}$ (Na <sup>+</sup> _SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )
$\beta^{(0)}$ (Na <sup>+</sup> _Cl <sup>-</sup> ) $\beta^{(1)}$ (Na <sup>+</sup> _Cl <sup>-</sup> ) $C^{(\varphi)}$ (Na <sup>+</sup> _Cl <sup>-</sup> )	$\beta^{(0)}$ (H <sup>+</sup> _HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ) $\beta^{(1)}$ (H <sup>+</sup> _HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ) $C^{(\varphi)}$ (H <sup>+</sup> _HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> )	$\beta^{(0)}$ (Mg <sup>2+</sup> _SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ) $\beta^{(1)}$ (Mg <sup>2+</sup> _SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ) $\beta^{(2)}$ (Mg <sup>2+</sup> _SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ) $C^{(\varphi)}$ (Mg <sup>2+</sup> _SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )
$\beta^{(0)}$ (H <sup>+</sup> _Cl <sup>-</sup> ) $\beta^{(1)}$ (H <sup>+</sup> _Cl <sup>-</sup> )	$\beta^{(0)}$ (H <sup>+</sup> _SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	$C^{(\varphi)}$ (Mg <sup>2+</sup> _SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )
<b>Mischungsparameter</b>		
<b>Kation_Kation</b> $\Theta$ (H <sup>+</sup> _Mg <sup>2+</sup> ) $\Theta$ (H <sup>+</sup> _Na <sup>+</sup> ) $\Theta$ (Na <sup>+</sup> _Mg <sup>2+</sup> )	<b>Anion_Anion</b> $\Theta$ (OH <sup>-</sup> _Cl <sup>-</sup> ) $\Theta$ (OH <sup>-</sup> _SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ) $\Theta$ (OH <sup>-</sup> _HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> )	
<b>Kation_Kation_Anion</b> <span style="color: red;"><math>\Psi</math> (Mg<sup>2+</sup>_H<sup>+</sup>_Cl<sup>-</sup>) = 0,028</span> $\Psi$ (Mg <sup>2+</sup> _H <sup>+</sup> _Cl <sup>-</sup> ) $\Psi$ (Mg <sup>2+</sup> _Na <sup>+</sup> _Cl <sup>-</sup> ) $\Psi$ (Na <sup>+</sup> _H <sup>+</sup> _Cl <sup>-</sup> )	<b>Kation_Kation_Anion</b> $\Psi$ (Na <sup>+</sup> _H <sup>+</sup> _SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ) $\Psi$ (Na <sup>+</sup> _Mg <sup>2+</sup> _SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ) $\Psi$ (Na <sup>+</sup> _H <sup>+</sup> _HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ) $\Psi$ (Mg <sup>2+</sup> _H <sup>+</sup> _HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> )	<b>Kation_Anion_Anion</b> $\Psi$ (Na <sup>+</sup> _Cl <sup>-</sup> _OH <sup>-</sup> ) $\Psi$ (Na <sup>+</sup> _Cl <sup>-</sup> _SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ) $\Psi$ (Mg <sup>2+</sup> _Cl <sup>-</sup> _SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ) $\Psi$ (Na <sup>+</sup> _Cl <sup>-</sup> _HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ) $\Psi$ (Na <sup>+</sup> _OH <sup>-</sup> _SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )

Die einfachen Salze und deren Hydrate (z.B. MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O) sind im System Mg(OH)<sub>2</sub>-MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O bis 110 °C bzw. innerhalb ihrer Existenzgrenzen beschreibbar.

Die Beschreibung von Löslichkeitsgleichgewichten der 3-1-8-Phase ist mit dem THEREDA-Datensatz, wie auch dem HMW84-Modell, bisher nur bei 25 °C möglich. Grund waren bisher fehlende experimentelle Löslichkeitsdaten für die 3-1-8-Phase bei höheren Temperaturen. Auch für die in dieser Arbeit untersuchte, ab 60 °C stabile 2-1-4-Phase sowie die metastabile 5-1-8-Phase sind keine thermodynamischen Größen implementiert.

Zunächst soll gezeigt werden, wie die Löslichkeitsdaten der untersuchten basischen chloridischen Systeme mit den bisher existierenden Datensätzen (THEREDA bzw. HMW84) bei 25 °C beschrieben werden. Dazu sind in den nachfolgenden fünf Abbildungen jeweils die experimentellen Daten vergleichend zur Literatur sowie den Modellkurven (THEREDA-Datensatz, HMW84-Datensatz [Harv 1984]) dargestellt.

Für die untersuchten chloridischen Systeme sind die analytisch bestimmten Gesamt-OH-Lösungskonzentrationen weder mit dem HMW84-Modell noch mit dem in der THEREDA-Datenbank leicht modifiziertem HMW84-Modell hinreichend gut beschreibbar, wie in Abbildung 5-1 für das ternäre System  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  und in Abbildung 5-2 für das quaternäre System  $\text{Na}^+, \text{Mg}^{2+} / \text{Cl}^-, \text{OH}^- // \text{H}_2\text{O}$  bei NaCl-Sättigung zu erkennen ist. Die Protonenkonzentrationen der Gleichgewichtslösungen beider Systeme werden dagegen mit beiden Modell beschrieben (Abb. 5-3). Da hierfür üblicherweise die logarithmische Skala verwendet wird, sind zur direkten Vergleichbarkeit die Gesamt-OH-Konzentrationen ebenfalls logarithmisch dargestellt (Abb. 5-4). Wie der Vergleich zeigt, werden auch in logarithmischer Darstellung die Hydroxidionen-Lösungskonzentrationen nicht mit der Genauigkeit beschrieben, wie das für die Protonenkonzentrationen der Fall ist.

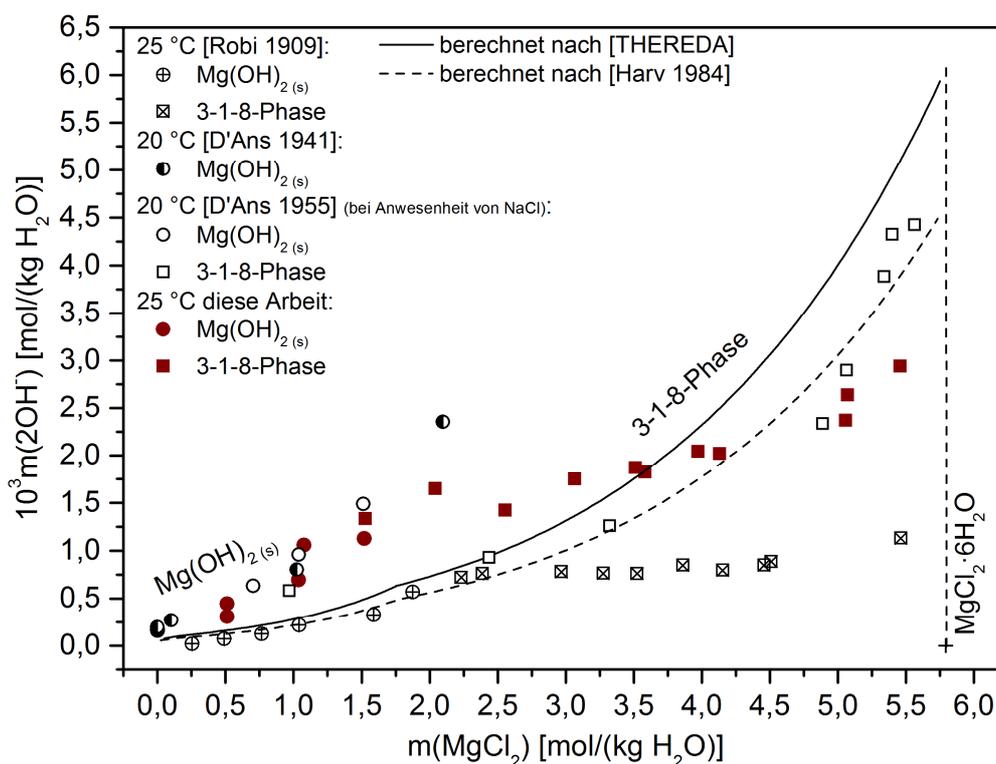


Abbildung 5-1: Löslichkeiten im System  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  bei 20 °C bzw. 25 °C: Vergleich der Modellkurven und experimentellen Daten.

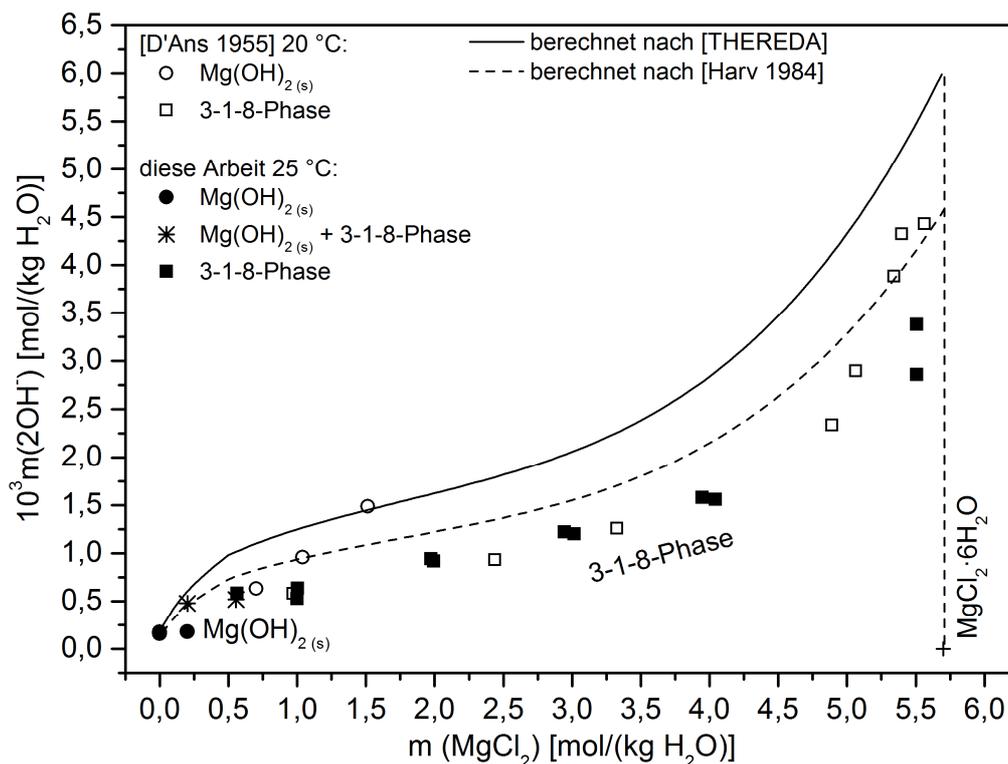


Abbildung 5-2: Löslichkeiten im System  $\text{Na}^+, \text{Mg}^{2+} / \text{Cl}^-, \text{OH}^- // \text{H}_2\text{O}$  bei 20 °C bzw. 25 °C: Vergleich der Modellkurven und experimentellen Daten bei NaCl-Sättigung.

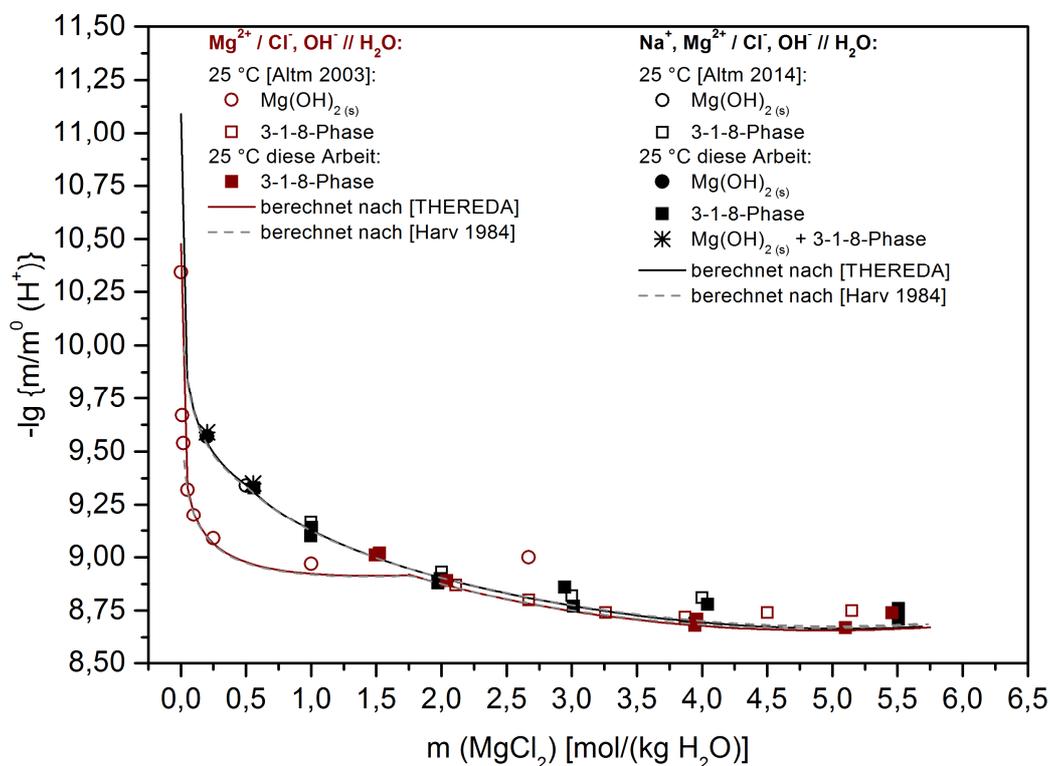
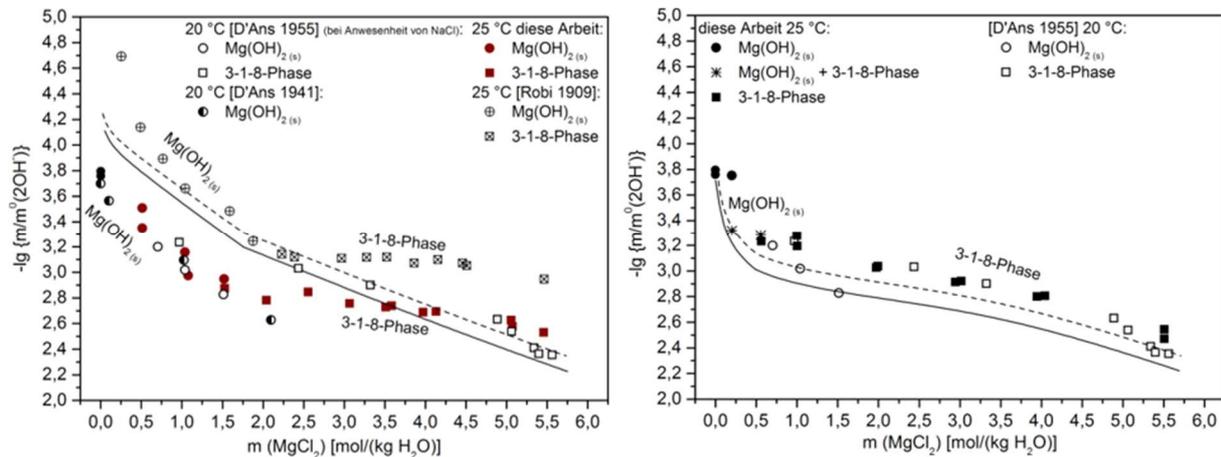


Abbildung 5-3:  $\text{H}^+$ -Lösungskonzentration: Vergleich von Modell und Literaturdaten in den Systemen  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  (braun) und  $\text{Na}^+, \text{Mg}^{2+} / \text{Cl}^-, \text{OH}^- // \text{H}_2\text{O}$  (mit NaCl-Sättigung; schwarz) bei 25 °C.

## 5.1 Bisheriger Kenntnisstand



a) System  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$

b) System  $\text{Na}^+, \text{Mg}^{2+} / \text{Cl}^-, \text{OH}^- // \text{H}_2\text{O}$

Abbildung 5-4: Löslichkeiten in logarithmischer Darstellung im a) ternären und b) quaternären System mit NaCl-Sättigung bei 20 °C bzw. 25 °C: gestrichelte Linie – berechnet nach [Harv 1984], durchgezogene Linie – berechnet nach [THEREDA].

Der Koexistenzpunkt von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  und der 3-1-8-Phase berechnet sich bezüglich der  $\text{OH}^-$ -Konzentration bzw.  $\text{H}^+$ -Konzentrationen für die Systeme bei 25 °C wie folgt:

- System  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$

[THEREDA] bei 1,77 mol  $\text{MgCl}_2/(\text{kg H}_2\text{O})$

$0,6 \cdot 10^{-3}$  mol  $(2\text{OH}^-)/(\text{kg H}_2\text{O})$  bzw.  $-\lg m/m^0(2\text{OH}^-) = 3,19$

$1,21 \cdot 10^{-9}$  mol  $\text{H}^+ / (\text{kg H}_2\text{O})$  bzw.  $-\lg m(\text{H}^+) = 8,91$

[Harv 1984] bei 1,77 mol  $\text{MgCl}_2/(\text{kg H}_2\text{O})$

$0,5 \cdot 10^{-3}$  mol  $(2\text{OH}^-)/(\text{kg H}_2\text{O})$  bzw.  $-\lg m/m^0(2\text{OH}^-) = 3,31$

$1,22 \cdot 10^{-9}$  mol  $\text{H}^+ / (\text{kg H}_2\text{O})$  bzw.  $-\lg m/m^0(\text{H}^+) = 8,91$

- System  $\text{Na}^+, \text{Mg}^{2+} / \text{Cl}^-, \text{OH}^- // \text{H}_2\text{O}$

[THEREDA] bei 0,49 mol  $\text{MgCl}_2/(\text{kg H}_2\text{O})$

$1 \cdot 10^{-3}$  mol  $(2\text{OH}^-)/(\text{kg H}_2\text{O})$  bzw.  $-\lg m/m^0(2\text{OH}^-) = 3,01$

$4,50 \cdot 10^{-10}$  mol  $\text{H}^+ / (\text{kg H}_2\text{O})$  bzw.  $-\lg m/m^0(\text{H}^+) = 9,35$

[Harv 1984] bei 0,51 mol  $\text{MgCl}_2/(\text{kg H}_2\text{O})$

$0,8 \cdot 10^{-3}$  mol  $(2\text{OH}^-)/(\text{kg H}_2\text{O})$  bzw.  $-\lg m/m^0(2\text{OH}^-) = 3,13$

$4,67 \cdot 10^{-10}$  mol  $\text{H}^+ / (\text{kg H}_2\text{O})$  bzw.  $-\lg m/m^0(\text{H}^+) = 9,33$

## 5.2 Parametrisierung zur Beschreibung der Hydroxidionen-Gleichgewichtskonzentrationen

Die Anpassung der Modellkurven an die ermittelten OH<sup>-</sup>-Konzentrationen in den ternären Systemen Mg(OH)<sub>2</sub>-MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, Mg(OH)<sub>2</sub>-MgSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O sowie im quaternären System Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> / Cl<sup>-</sup>, OH<sup>-</sup> // H<sub>2</sub>O erfolgte auf Grundlage des THEREDA-Datensatzes und dem thermodynamischen Rechenprogramm ChemApp [Erik 1997]. Ein C-Programm wurde so konzipiert, dass es für bis zu drei zu verändernde Parameter, innerhalb der vorgegebenen Grenzen für alle Kombinationsmöglichkeiten, die kleinste Fehlerquadratsumme zwischen experimenteller und berechneter Hydroxidionen-Lösungskonzentration errechnet. Die Anpassungen von Binär- bzw. Mischungsparametern erfolgten zunächst bei 25 °C, 40 °C und 60 °C. Aus den daraus resultierenden Werten wurden lineare bzw. quadratische Temperaturfunktionen ermittelt.

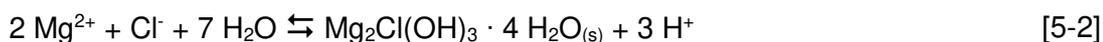
Für schwerlösliche Hydroxide, basische Salze und basische Lösungsspezies ist es üblich, deren Bildung als Hydrolysereaktionen zu schreiben. Entsprechend sind im THEREDA-Datensatz folgende GIBBS-Standardreaktionsenthalpien enthalten:

### Mg(OH)<sub>2</sub>:



Für die 3-1-8-Phase ist bisher nur der temperaturunabhängige Wert für  $\Delta_R G$  bei 25 °C entsprechend der Reaktionsgleichung [5-2] enthalten.

### 3-1-8-Phase (= 2(Mg<sub>2</sub>Cl(OH)<sub>3</sub> · 4H<sub>2</sub>O)):



Für die basischen Lösungsspezies OH<sup>-</sup> und [MgOH]<sup>+</sup> sind Temperaturfunktionen bis 250 °C bzw. 100 °C enthalten, wobei die Bildung der Lösungsspezies [MgOH]<sup>+</sup> entsprechend Reaktionsgleichung [5-3] definiert ist:

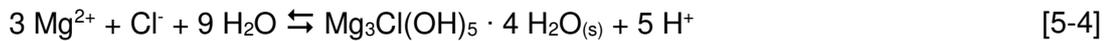
### [MgOH]<sup>+</sup>:



Die lineare Temperaturfunktion für  $\Delta_R G(\text{Mg}(\text{OH})_2)$ , der Wert für die 3-1-8-Phase bei 25 °C ( $\Delta_R G = 148.656,36 \text{ J/mol}$ ), sowie die Temperaturfunktionen für die ionischen Lösungsspezies (OH<sup>-</sup>, [MgOH]<sup>+</sup>) wurden unverändert beibehalten.

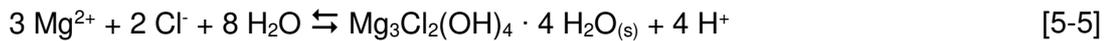
Für die 5-1-8-Phase wurde die GIBBS-Standardreaktionsenthalpie bei 25 °C implementiert. Dieser Wert errechnet sich entsprechend der Bildungsreaktion [5-4] aus der Löslichkeitskonstante  $\log K_S = -43,36$  [Oest 2009]. Dieser in einer früheren Arbeit ermittelte Wert stimmt mit dem von XIONG ET AL. angegebenen Wert ( $\log K_S = -43,21 \pm 0,33$  [Xion 2010]) innerhalb der Fehlergrenze überein.

**5-1-8-Phase** (=  $2(\text{Mg}_3\text{Cl}(\text{OH})_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ ):

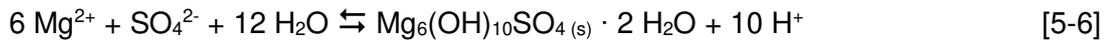


Für die weiteren basischen Magnesiumsalze  $2\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (2-1-4-Phase) und  $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (5-1-2-Phase) wurden die GIBBS-Standardreaktionsenthalpie-Werte hier erstmalig ermittelt. Die jeweils zugehörigen Bildungsreaktionen sind in Gleichung [5-5] und [5-6] formuliert.

**2-1-4-Phase** (=  $\text{Mg}_3\text{Cl}_2(\text{OH})_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ):



**5-1-2-Phase** (=  $\text{Mg}_6(\text{OH})_{10}\text{SO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ):



### 5.2.1 Ternäres System $\text{Mg}(\text{OH})_2$ - $\text{MgCl}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$ (25 °C bis 60 °C)

In einem ersten Schritt wurde versucht, die Modellkurve für 25 °C mit den experimentellen Werten durch Variation der Wechselwirkungsparameter in Übereinstimmung zu bringen. Variationen der Parameter in nachfolgenden Wertebereichen brachten jedoch keinen Erfolg (Tab. 5-2).

Tabelle 5-2: Variation der Wertebereiche von Binär- und Mischungsparametern bei 25 °C.

Parameter	Minimum	Maximum
$R \cdot \beta^{(0)}([\text{MgOH}]^+ \text{ _ Cl}^-)$	-2,0	2,0
$R \cdot \beta^{(1)}([\text{MgOH}]^+ \text{ _ Cl}^-)$	-1,0	14,0
$R \cdot \psi(\text{Mg}^{2+} \text{ _ } [\text{MgOH}]^+ \text{ _ Cl}^-)$	-1,0	1,0
$R \cdot C^\varphi([\text{MgOH}]^+ \text{ _ Cl}^-)$	-0,3	0,3
$R \cdot \Theta(\text{Mg}^{2+} \text{ _ } [\text{MgOH}]^+)$	-0,3	0,3

Nachdem alle Kombinationsmöglichkeiten von PITZER-Parametern zwischen dem 1:1-Assoziat  $[\text{MgOH}]^+$ ,  $\text{Cl}^-$  und/oder  $\text{Mg}^{2+}$ -Ionen nicht zu einer besseren Beschreibung der experimentellen  $\text{OH}^-$ -Lösungskonzentrationen geführt haben, wurde ein zweites, basisches Assoziat in den THEREDA-Datensatz eingefügt. In Anlehnung an das bisherige  $[\text{MgOH}]^+$  (Verhältnis  $\text{Mg}^{2+}:\text{OH}^-$  von 1:1) sollte dieses über ein  $\text{Mg}^{2+}$ - zu  $\text{OH}^-$ -Verhältnis größer eins

verfügen, wofür die Lösungsspezies  $[\text{Mg}_3(\text{OH})_4]^{2+}$  ( $= [\text{Mg}(\text{OH})_{4/3}]^{0,7+}$  mit einem Verhältnis  $\text{Mg}^{2+} : \text{OH}^-$  von 1:1,3; wie es für andere Metallionen schon angenommen wurde [Eina 1977]) ausgewählt wurde. Die zugehörige GIBBS-Standardreaktionsenthalpie  $\Delta_R G$  ist entsprechend Reaktionsgleichung [5-7] definiert:



Über die Anwesenheit weiterer möglicher Lösungsspezies, speziell in den basischen  $\text{MgCl}_2$ -Lösungen wurde bereits in der Literatur spekuliert (z.B. Anwesenheit von Aquo- und Hydroxobasen der Form  $[\text{Mg}_2\text{Cl}(\text{OH})_3]$  oder  $[\text{Mg}_2\text{Cl}(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}]^+$  nach [D'Ans 1941];  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})\text{OH}]^+$  oder  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]^+$  nach [Ved 1976]). Leider fehlt bisher jeglicher analytische Nachweis dafür.

Für die im zweiten Schritt neu eingefügte basische Lösungsspezies  $[\text{Mg}_3(\text{OH})_4]^{2+}$  wurde die GIBBS-Standardreaktionsenthalpie simultan zu den Wechselwirkungsparametern in Tabelle 5-3 innerhalb des angegebenen Variationsbereiches angepasst.

Tabelle 5-3: Variation der Wertebereiche der Parameter bei 25 °C.

Parameter	Minimum	Maximum	Optimum
$\Delta_R G([\text{Mg}_3(\text{OH})_4]^{2+})$ [J/mol]	10.000,0	300.000,0	231.925,0
$R \cdot \beta^{(0)}([\text{MgOH}]^+ \text{ _ Cl}^-)$	-2,0	2,0	-0,35
$R \cdot \beta^{(1)}([\text{MgOH}]^+ \text{ _ Cl}^-)$	-3,0	14,0	-2,0
$R \cdot C^\varphi([\text{MgOH}]^+ \text{ _ Cl}^-)$	-0,1	0,2	0,02
$R \cdot \psi(\text{Mg}^{2+} \text{ _ } [\text{MgOH}]^+ \text{ _ Cl}^-)$	-0,4	1,0	0,34
$R \cdot \Theta(\text{Mg}^{2+} \text{ _ } [\text{MgOH}]^+)$	0,0	0,0	0,0

Im Ergebnis der Anpassungen unter Einführung der zweiten assoziierten Lösungsspezies  $[\text{Mg}_3(\text{OH})_4]^{2+}$  liegt die in Abbildung 5-5 resultierende Modellkurve bis etwa 4 molal  $\text{MgCl}_2$  im Bereich der experimentellen Daten für die 3-1-8-Phase. Allerdings weist die Modellkurve für die 3-1-8-Phase einen Wendepunkt auf, der durch die experimentellen Punkte nicht gerechtfertigt wird. Ursache für den erneuten Anstieg der Modellkurve ab etwa 5 molal  $\text{MgCl}_2$  ist der zunehmende Anteil der  $[\text{Mg}_3(\text{OH})_4]^{2+}$ -Spezies an der Gesamt- $\text{OH}^-$ -Konzentration. Die gesamte Hydroxidionen-Lösungskonzentration wird bis ca. 4 molal vom Anteil der  $[\text{MgOH}]^+$ -Spezies dominiert.

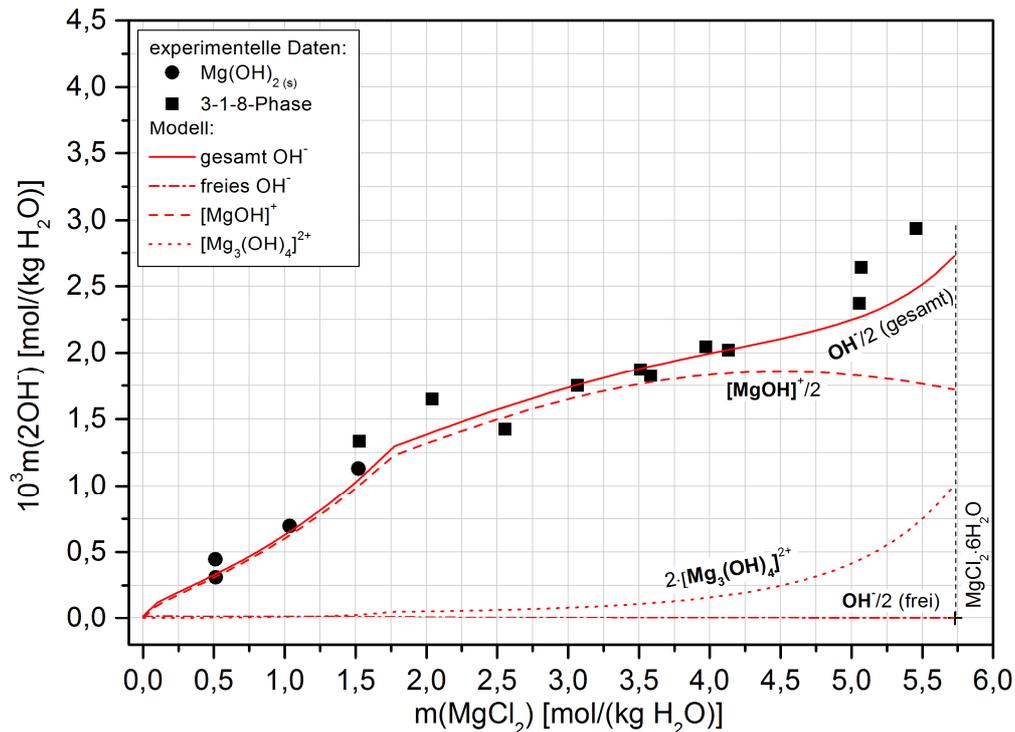


Abbildung 5-5: Modellkurven im System  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  bei 25 °C mit den bisherigen Parametern sowie der hinzugefügten basischen Lösungsspezies  $[\text{Mg}_3(\text{OH})_4]^{2+}$  und Variation der PITZER-Wechselwirkungsparameter ( $\beta^{(0)}([\text{MgOH}]^+ \text{Cl}^-)$ ,  $\beta^{(1)}([\text{MgOH}]^+ \text{Cl}^-)$ ,  $C^\varphi([\text{MgOH}]^+ \text{Cl}^-)$ ,  $\Theta(\text{Mg}^{2+} \text{Cl}^-)$ ,  $\Psi(\text{Mg}^{2+} \text{Cl}^-)$ ).

Durch Hinzufügen von PITZER-Parametern mit der neuen  $[\text{Mg}_3(\text{OH})_4]^{2+}$ -Lösungsspezies wurde versucht, den Verlauf der 3-1-8-Modellkurve realistischer zu beschreiben. In mehreren Simulationsrechnungen wurden schrittweise die Binärparameter  $\beta^{(0)}([\text{Mg}_3(\text{OH})_4]^{2+} \text{Cl}^-)$ ,  $\beta^{(1)}([\text{Mg}_3(\text{OH})_4]^{2+} \text{Cl}^-)$ ,  $C^\varphi([\text{Mg}_3(\text{OH})_4]^{2+} \text{Cl}^-)$  und der Mischungsparameter  $\Psi(\text{Mg}^{2+} \text{Cl}^- \text{Cl}^-)$  eingefügt. Zusätzlich wurden auch die bereits existierenden Wechselwirkungsparameter ( $\beta^{(0)}([\text{MgOH}]^+ \text{Cl}^-)$ ,  $\beta^{(1)}([\text{MgOH}]^+ \text{Cl}^-)$ ,  $C^\varphi([\text{MgOH}]^+ \text{Cl}^-)$ ,  $\Psi(\text{Mg}^{2+} \text{Cl}^- \text{Cl}^-)$ ) variiert. Im Ergebnis der verschiedenen Simulationsrechnungen können die experimentellen Daten bei 25 °C mit zwei unterschiedlichen Varianten gut beschrieben werden. Die optimalen Werte für Variante 1 und 2 sind in Abbildung 5-6 graphisch dargestellt und in Tabelle 5-4 gelistet. Dabei unterscheiden sich die zwei Varianten in der Wirksamkeit von Wechselwirkungsparametern. Bei Variante 1 sind die Binärparameter  $\beta^{(0)}$  und  $\beta^{(1)}$  für Wechselwirkungen zwischen dem Chlorid-Ion und der jeweiligen basischen Lösungsspezies ( $[\text{MgOH}]^+$ ,  $[\text{Mg}_3(\text{OH})_4]^{2+}$ ) enthalten.  $C^\varphi$  als weiterer Binärparameter scheint unwirksam und wurde jeweils Null gesetzt. Zusätzlich sind die Mischungsparameter  $\Psi(\text{Mg}^{2+} \text{Cl}^- \text{Cl}^-)$  und  $\Psi(\text{Mg}^{2+} \text{Cl}^- \text{Cl}^-)$  enthalten. Im Unterschied dazu wurde bei Variante 2 der gesamte Einfluss von Wechselwirkungen zwischen Lösungsspezies den Mischungsparametern  $\Psi(\text{Mg}^{2+} \text{Cl}^- \text{Cl}^-)$  und  $\Psi(\text{Mg}^{2+} \text{Cl}^- \text{Cl}^-)$  zugeordnet. Alle entsprechenden Binärparameter wurden Null gesetzt.

In beiden Varianten wird die Gesamt-OH<sup>-</sup>-Konzentration von der [MgOH]<sup>+</sup>-Spezies dominiert (Abb. 5-6). Der rechnerische Koexistenzpunkt von Mg(OH)<sub>2</sub> und der 3-1-8-Phase liegt für beide Modelle in 1,78 molaler MgCl<sub>2</sub>-Lösung bei 1,36 mmolal 2OH<sup>-</sup> im Fall von Variante 1 (rote Kurve) bzw. bei 1,52 mmolal 2OH<sup>-</sup> nach Variante 2 (grüne Kurve). Das Einfügen von Wechselwirkungsparametern mit der neuen Lösungsspezies [Mg<sub>3</sub>(OH)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> bewirkt eine den experimentellen Daten besser entsprechende Krümmung der Hydroxidionen-Modellkurve im Bereich der 3-1-8-Phase. Die [MgOH]<sup>+</sup>-Lösungsspezies hat insgesamt den größten Anteil an der Gesamt-OH<sup>-</sup>-Konzentration. Der Anteil der freien Hydroxidionen-Lösungskonzentration ist in beiden Varianten sehr klein und nimmt ab mit steigender MgCl<sub>2</sub>-Konzentration.

Tabelle 5-4: Variation der Wertebereiche der Parameter bei 25 °C.

Parameter	Minimum	Maximum	Optimum	
			Variante 1	Variante 2
$\Delta_R G([\text{Mg}_3(\text{OH})_4]^{2+})$ [J/mol]	10.000,0	300.000,0	224.827,5084	
$R \cdot \beta^{(0)}([\text{Mg}_3(\text{OH})_4]^{2+} \text{--} \text{Cl}^-)$	-1,0	1,0	0,04	0,0
$R \cdot \beta^{(1)}([\text{Mg}_3(\text{OH})_4]^{2+} \text{--} \text{Cl}^-)$	-1,0	1,0	0,94	0,0
$R \cdot C^\varphi([\text{Mg}_3(\text{OH})_4]^{2+} \text{--} \text{Cl}^-)$	-1,0	1,0	0,0	0,0
$R \cdot \Psi(\text{Mg}^{2+} \text{--} [\text{Mg}_3(\text{OH})_4]^{2+} \text{--} \text{Cl}^-)$	-1,0	1,0	0,59	0,5530
$R \cdot \beta^{(0)}([\text{MgOH}]^+ \text{--} \text{Cl}^-)$	-1,0	1,0	0,1	0,0
$R \cdot \beta^{(1)}([\text{MgOH}]^+ \text{--} \text{Cl}^-)$	-1,0	1,0	0,95	0,0
$R \cdot C^\varphi([\text{MgOH}]^+ \text{--} \text{Cl}^-)$	-1,0	1,0	0,0	0,0
$R \cdot \Psi(\text{Mg}^{2+} \text{--} [\text{MgOH}]^+ \text{--} \text{Cl}^-)$	-1,0	1,0	0,12	0,1874

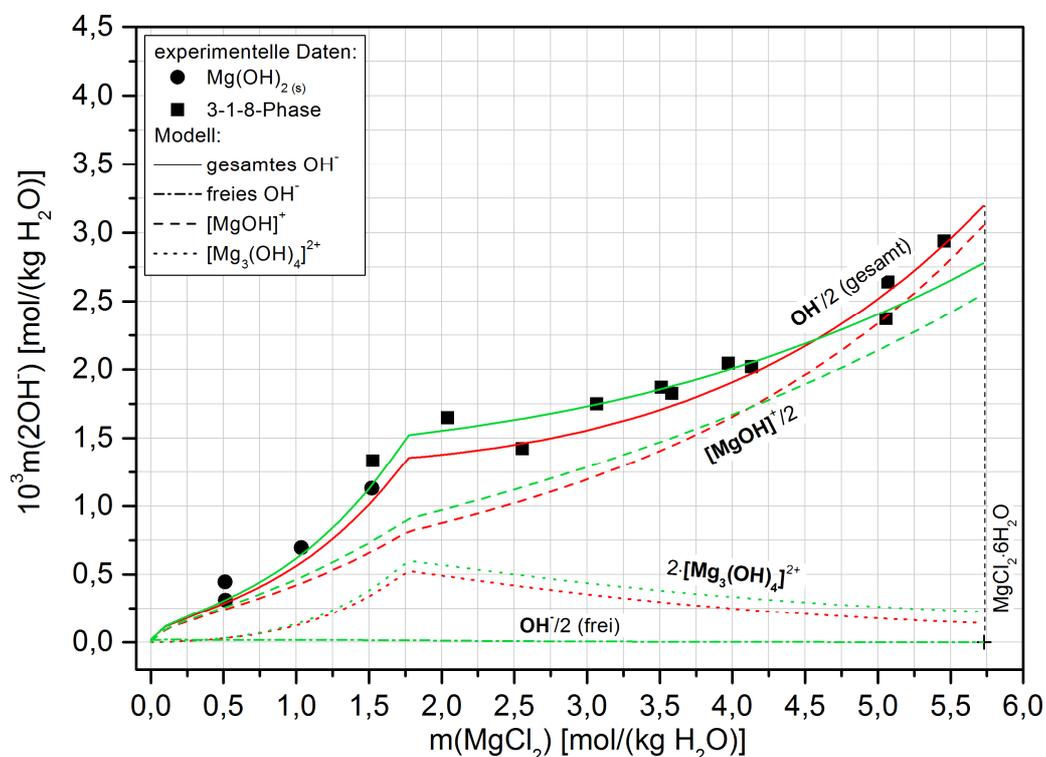
Abbildung 5-6: Modellkurven im System Mg(OH)<sub>2</sub>-MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O bei 25 °C nach Neuanpassung der Parameter: Variante 1 (rote Kurven; Binär- und Mischungsparameter) und Variante 2 (grüne Kurven; nur Mischungsparameter) mit den jeweiligen Speziesverteilungen.



Tabelle 5-5: Variation der Wertebereiche der Parameter bei 40 °C.

Parameter	Minimum	Maximum	Optimum	
			Variante 1	Variante 2
$\Delta_R G(3-1-8\text{-Phase})$ [J/mol]	145.000,0	148.000,0	147.570,0775	
$\Delta_R G([\text{Mg}_3(\text{OH})_4]^{2+})$ [J/mol]	220.000,0	224.000,0	221.873,2453	
$R \cdot \beta^{(0)}([\text{Mg}_3(\text{OH})_4]^{2+} \text{--} \text{Cl}^-)$	-1,0	1,0	-0,12	0,0
$R \cdot \beta^{(1)}([\text{Mg}_3(\text{OH})_4]^{2+} \text{--} \text{Cl}^-)$	-1,0	1,0	-0,90	0,0
$R \cdot C^\varphi([\text{Mg}_3(\text{OH})_4]^{2+} \text{--} \text{Cl}^-)$	-1,0	1,0	0,0	0,0
$R \cdot \Psi(\text{Mg}^{2+} \text{--} [\text{Mg}_3(\text{OH})_4]^{2+} \text{--} \text{Cl}^-)$	-1,0	1,0	0,55	0,38
$R \cdot \beta^{(0)}([\text{MgOH}]^+ \text{--} \text{Cl}^-)$	-1,0	1,0	0,02	0,0
$R \cdot \beta^{(1)}([\text{MgOH}]^+ \text{--} \text{Cl}^-)$	-1,0	1,0	-1,0	0,0
$R \cdot C^\varphi([\text{MgOH}]^+ \text{--} \text{Cl}^-)$	-1,0	1,0	0,0	0,0
$R \cdot \Psi(\text{Mg}^{2+} \text{--} [\text{MgOH}]^+ \text{--} \text{Cl}^-)$	-1,0	1,0	0,15	0,22

Bei 60 °C wird der gesamte Einfluss von Wechselwirkungen zwischen den wirksamen Lösungsspezies ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $[\text{MgOH}]^+$ ,  $[\text{Mg}_3(\text{OH})_4]^{2+}$ ) den Mischungsparametern  $\psi(\text{Mg}^{2+} \text{--} [\text{MgOH}]^+ \text{--} \text{Cl}^-)$  bzw.  $\psi(\text{Mg}^{2+} \text{--} [\text{Mg}_3(\text{OH})_4]^{2+} \text{--} \text{Cl}^-)$  zugeschrieben (= Variante 2). Auf Simulationsrechnungen entsprechend Variante 1 wurde hier verzichtet, da die Binärparameter ( $\beta^{(0)}$  bzw.  $\beta^{(1)}$  für Wechselwirkungen zwischen  $\text{Cl}^-$  und  $[\text{MgOH}]^+$  bzw.  $[\text{Mg}_3(\text{OH})_4]^{2+}$ ) neben der OH<sup>-</sup>-Lösungskonzentration der 3-1-8-Phase auch die der 2-1-4-Phase beeinflussen, für welche nur ein Datenpunkt vorhanden ist. Die resultierenden optimalen Werte der Parameter sind in Tabelle 5-6 zusammengefasst und die Modellkurven in Abbildung 5-8 dargestellt.

Im Ergebnis wird die Gesamt-OH<sup>-</sup>-Lösungskonzentration wesentlich vom Anteil der  $[\text{Mg}_3(\text{OH})_4]^{2+}$ -Spezies dominiert. Die Wirksamkeit der  $[\text{MgOH}]^+$ -Lösungsspezies nimmt bei 60 °C weiter ab im Vergleich zu 40 °C. Auch hier hat die freie OH<sup>-</sup>-Konzentration nur einen sehr untergeordneten Anteil an der gesamten OH<sup>-</sup>-Lösungskonzentration.

Der rechnerisch erhaltene Koexistenzpunkt von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  und der 3-1-8-Phase liegt in 2,7 molaler  $\text{MgCl}_2$ -Lösung bei 8,23 mmolal an  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , der zwischen der 3-1-8 und 2-1-4-Phase in 5,2 molaler  $\text{MgCl}_2$ -Lösung bei 12,7 mmolal an  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

Tabelle 5-6: Variation der Wertebereiche der Parameter bei 60 °C.

Parameter	Minimum	Maximum	Optimum
			Variante 2
$\Delta_R G(3-1-8\text{-Phase})$ [J/mol]	145.000,0	146.760,0	145.881,1768
$\Delta_R G(2-1-4\text{-Phase})$ [J/mol]	209.000,0	211.000,0	209.430,0
$\Delta_R G([\text{Mg}_3(\text{OH})_4]^{2+})$ [J/mol]	219.000,0	220.000,0	219.174,1938
$\beta^{(0)}, \beta^{(1)}, C^\varphi([\text{Mg}_3(\text{OH})_4]^{2+} \text{--} \text{Cl}^-)$	0,0	0,0	0,0
$R \cdot \Psi(\text{Mg}^{2+} \text{--} [\text{Mg}_3(\text{OH})_4]^{2+} \text{--} \text{Cl}^-)$	-1,0	1,0	0,29
$\beta^{(0)}, \beta^{(1)}, C^\varphi([\text{MgOH}]^+ \text{--} \text{Cl}^-)$	0,0	0,0	0,0
$R \cdot \Psi(\text{Mg}^{2+} \text{--} [\text{MgOH}]^+ \text{--} \text{Cl}^-)$	-1,0	1,0	0,46

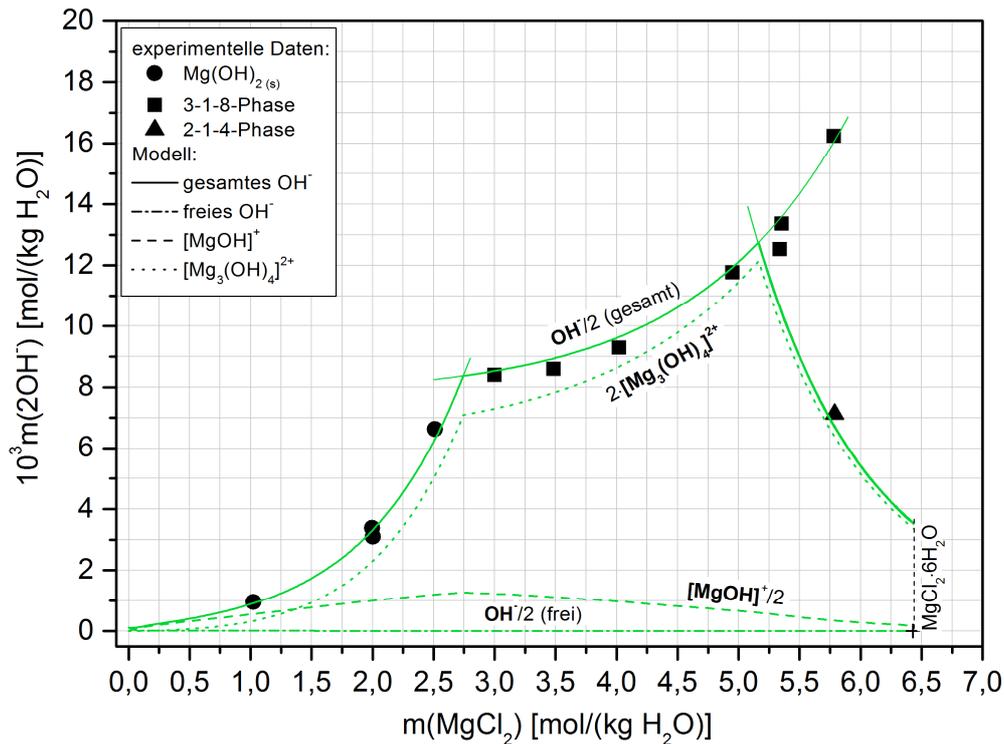


Abbildung 5-8: Modellkurven im System  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  bei  $60\text{ °C}$  Variante 2 (grüne Kurven; nur Mischungsparameter) mit den jeweiligen Speziesverteilungen.

### 5.2.2 Quaternäres System $\text{Na}^+, \text{Mg}^{2+} / \text{Cl}^-, \text{OH}^- // \text{H}_2\text{O}$ bei $25\text{ °C}$

Das quaternäre System wurde zunächst mit dem bisherigen Parameterdatensatz berechnet (ohne Binär- oder Mischungsparameter zwischen  $\text{Na}^+$ ,  $[\text{MgOH}]^+$ - und/oder  $\text{Cl}^-$ -Ionen). Im Ergebnis zeigt sich, dass die beispielhafte Modellkurve (Parameterdatensatz entsprechend Variante 2 aus Tab. 5-4 in Kap. 5.2.1) in Abbildung 5-9 oberhalb der experimentellen Daten liegt. Im Bereich des Koexistenzpunktes von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  und der 3-1-8-Phase übersteigt die Gesamt- $\text{OH}^-$ -Lösungskonzentration deutlich die experimentellen Daten, bedingt durch den großen Anteil der Lösungsspezies  $[\text{Mg}_3(\text{OH})_4]^{2+}$  in diesem Bereich.

In weiteren Simulationsrechnungen wurden die Mischungsparameter  $\Psi(\text{Na}^+_{-}[\text{MgOH}]^+_{-}\text{Cl}^-)$  und  $\Psi(\text{Na}^+_{-}[\text{Mg}_3(\text{OH})_4]^{2+}_{-}\text{Cl}^-)$  für die bisherigen Varianten 1 und 2 (aus dem  $\text{Na}^+$ -Ionen freien System  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  bei  $25\text{ °C}$ ) ermittelt. Die resultierenden Modellkurven sind in Abbildung 5-10 gezeigt und die zugehörigen Werte in Tabelle 5-7 zusammengefasst.

Im Ergebnis liegt die Gesamt- $\text{OH}^-$ -Modellkurve nach Variante 1 (rote Kurve) etwas über den experimentellen Daten sowie oberhalb der Modellkurve nach Variante 2 (grüne Kurve). Die letztgenannte Gesamt- $\text{OH}^-$ -Modellkurve beschreibt die experimentellen Daten genauer, zeigt allerdings ab etwa 4 molal  $\text{MgCl}_2$  einen flacheren Anstieg als Variante 1.  $[\text{MgOH}]^+$  ist im Wesentlichen die konzentrationsbestimmende Lösungsspezies für die Gesamt- $\text{OH}^-$ -Lösungskonzentration der 3-1-8-Phase. In Variante 2 ist dies bis etwa 2 molal die  $[\text{Mg}_3(\text{OH})_4]^{2+}$ -Lösungsspezies. Auch bei  $\text{NaCl}$ -Sättigung ist der Anteil der freien

OH<sup>-</sup>-Konzentration an der gesamten OH<sup>-</sup>-Lösungskonzentration sehr gering. Der rechnerische Koexistenzpunkt von Mg(OH)<sub>2</sub> und der 3-1-8-Phase liegt in 0,50 molaler MgCl<sub>2</sub>-Lösung nach beiden Modellen bei einer Gesamt-2 OH<sup>-</sup>-Konzentration von 0,5 mmolal.

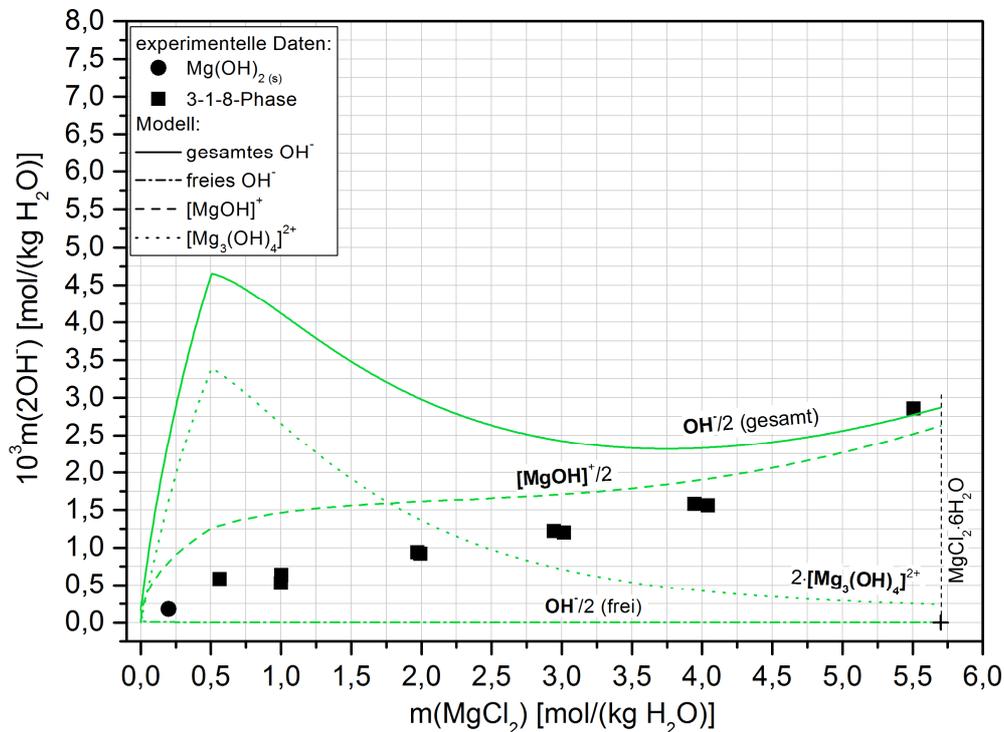


Abbildung 5-9: Modellkurven im System Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> / Cl<sup>-</sup>, OH<sup>-</sup> // H<sub>2</sub>O (mit NaCl-Sättigung, entsprechend der optimalen Parameter von Variante 2 aus dem ternären System Mg(OH)<sub>2</sub>-MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O) bei 25 °C mit den jeweiligen Speziesverteilungen.

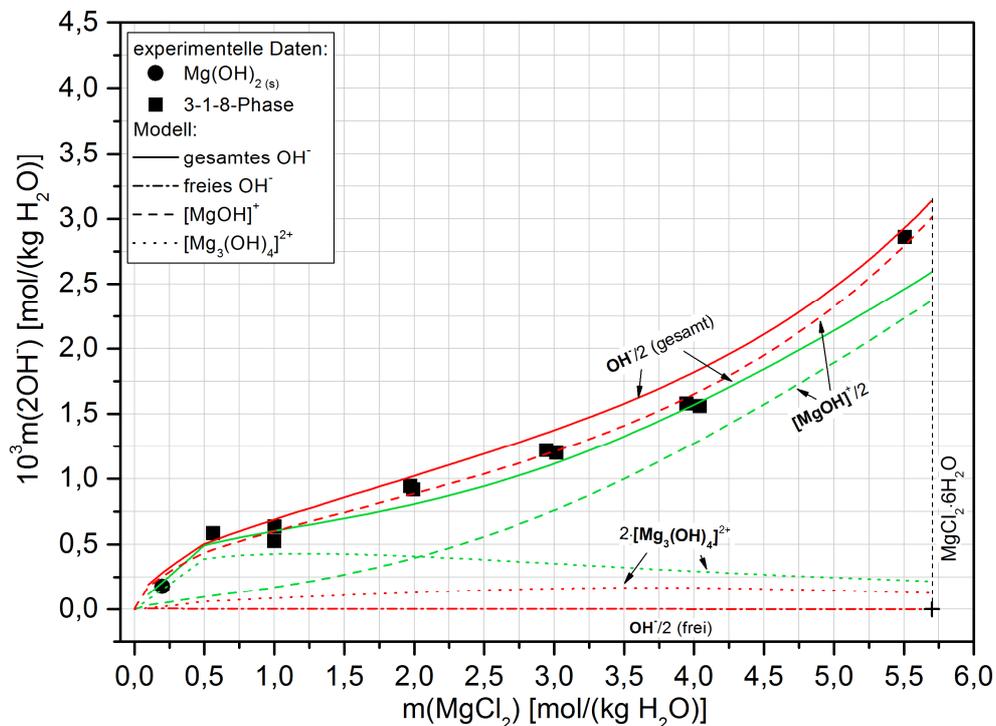


Abbildung 5-10: Modellkurven im System Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> / Cl<sup>-</sup>, OH<sup>-</sup> // H<sub>2</sub>O mit NaCl-Sättigung bei 25 °C nach Parametrisierung: Variante 1 (rote Kurven) und Variante 2 (grüne Kurven) mit den jeweiligen Speziesverteilungen.

Tabelle 5-7: Variation der Wertebereiche der Parameter bei 25 °C.

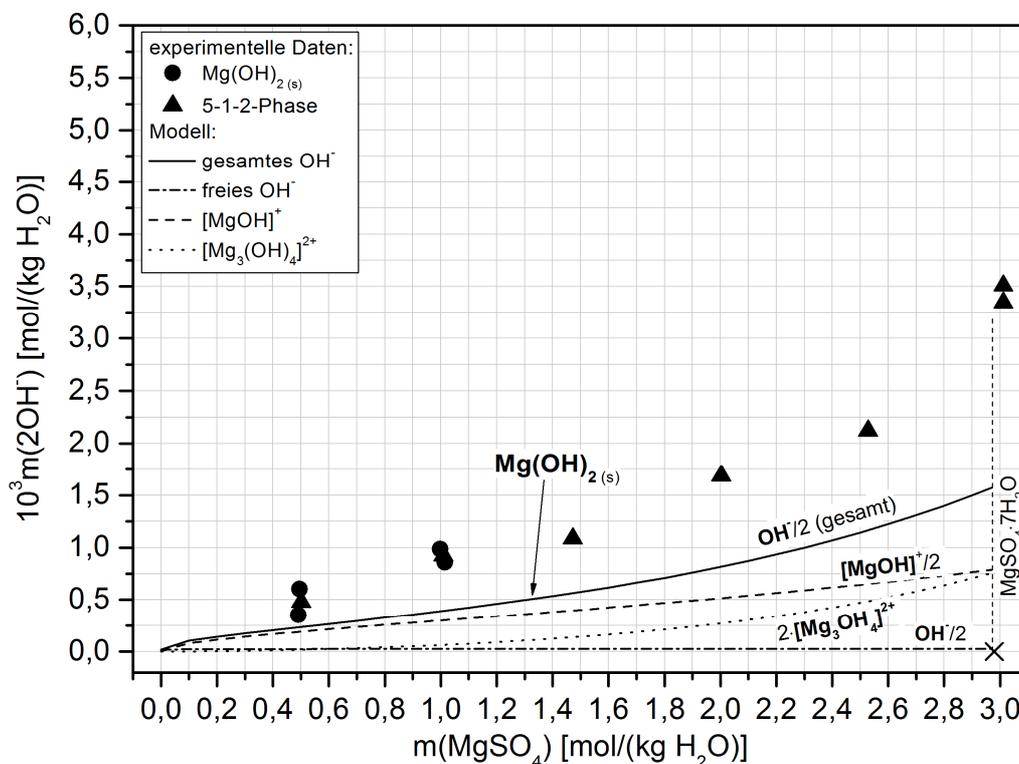
Parameter	Minimum	Maximum	Optimum	
			Variante 1	Variante 2
$R \cdot \Psi(\text{Na}^+ \text{---} [\text{Mg}_3(\text{OH})_4]^{2+} \text{---} \text{Cl}^-)$	0,0	1,0	0,98	0,55
$R \cdot \Psi(\text{Na}^+ \text{---} [\text{MgOH}]^+ \text{---} \text{Cl}^-)$	0,0	1,0	0,21	0,65

### 5.2.3 Ternäres System $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ (25 °C bis 60 °C)

In ersten Modellrechnungen wurde mit dem Aktivitätsmodell nach [THEREDA] (Release 01) zunächst nur  $\Delta_R G$  für die 5-1-2-Phase bei 25 °C variiert (Tab. 5-8). Es wurden keine zusätzlichen Pitzer-Parameter zwischen den wirksamen Lösungsspezies ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $[\text{MgOH}]^+$ ,  $[\text{Mg}_3(\text{OH})_4]^{2+}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) implementiert. Die resultierende Modellkurve in Abbildung 5-11 liegt wesentlich unterhalb der experimentellen Daten und gibt über den gesamten  $\text{MgSO}_4$ -Konzentrationsbereich die Hydroxid-Lösungskonzentration für  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  als Bodenkörper aus. Die 5-1-2-Phase wurde bei diesen Simulationen nie als thermodynamisch stabile Festphase erhalten.

 Tabelle 5-8: Variation der Wertebereiche von  $\Delta_R G(5-1-2\text{-Phase})$  bei 25 °C.

Parameter	Minimum	Maximum	Optimum
$\Delta_R G(5-1-2\text{-Phase})$ [J/mol]	400.000,0	510.000,0	485.400,0


 Abbildung 5-11: Modellkurven im System  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  bei 25 °C nach Einfügen der GIBBS-Standardreaktionsenthalpie für die 5-1-2-Phase mit den jeweiligen Speziesverteilungen.

Durch Einführung einer neuen Sulfat-haltigen basischen Lösungsspezies wurde der Existenzbereich der 5-1-2-Phase und damit auch der Koexistenzpunkt von  $\text{Mg(OH)}_2$  und der 5-1-2-Phase soweit abgesenkt, dass die experimentellen Daten bei 25 °C auch beschrieben werden können. Als einfachste Variante einer Kombination aus den Lösungskomponenten  $[\text{MgOH}]^+$  und  $\text{SO}_4^{2-}$  resultiert die  $[\text{Mg(OH)SO}_4]^-$ -Spezies. Bei 25 °C, 40 °C, 60 °C wurde in mehreren Simulationsrechnungen jeweils  $\Delta_R G$  für dieses  $[\text{Mg(OH)SO}_4]^-$ -Assoziat simultan zur 5-1-2-Phase ermittelt.

Die Ergebnisse der Parametrisierung für sind für alle Temperaturen in Tabelle 5-9 zusammengefasst. Die resultierenden Modellkurven sind bei 25 °C in Abbildung 5-12, 40 °C in Abbildung 5-13 bzw. 60 °C in Abbildung 5-14 mit den zugehörigen Speziesverteilungen gezeigt. Die gesamte  $\text{OH}^-$ -Lösungskonzentration setzt sich nun additiv aus den Anteilen der freien  $\text{OH}^-$ -Ionen und der Lösungsspezies  $[\text{MgOH}]^+$ ,  $[\text{Mg}_3(\text{OH})_4]^{2+}$  und  $[\text{Mg(OH)SO}_4]^-$  zusammen. Bis etwa 0,5 molal ist  $[\text{MgOH}]^+$  die konzentrationsbestimmende Lösungsspezies, wird bei allen Temperaturen allerdings bei steigender  $\text{MgSO}_4$ -Lösungskonzentration von der  $[\text{Mg(OH)SO}_4]^-$ -Spezies abgelöst. Der Anteil der  $[\text{Mg}_3(\text{OH})_4]^{2+}$ -Spezies an der Gesamt- $\text{OH}^-$ -Lösungskonzentration ist gering, allerdings mit zunehmender Tendenz bei steigender  $\text{MgSO}_4$ -Konzentration und Temperatur. Der Anteil der freien Hydroxidionen-Lösungskonzentration ist sehr klein und nimmt ab mit steigender  $\text{MgSO}_4$ -Konzentration.

Der rechnerische Koexistenzpunkt von  $\text{Mg(OH)}_2$  und der 5-1-2-Phase liegt bei 25 °C in 0,2 molaler  $\text{MgSO}_4$ -Lösung bei 0,22 mmolal an  $\text{Mg(OH)}_2$  (Abb. 5-12) und verschiebt sich bei 60 °C zu minimal höheren Lösungskonzentrationen (0,28 molal  $\text{MgSO}_4$  und 0,33 mmolal  $\text{Mg(OH)}_2$ ; Abb. 5-14).

Tabelle 5-9: Variation der Wertebereiche der Parameter bei 25 °C, 40 °C und 60 °C.

Parameter	Minimum	Maximum	Optimum
<b>25 °C</b>			
$\Delta_R G(5-1-2\text{-Phase})$ [J/mol]	400.000,0	510.000,0	470.000,0
$\Delta_R G([\text{Mg(OH)SO}_4]^-)$ [J/mol]	0,0	100.000,0	58.325,0
<b>40 °C</b>			
$\Delta_R G(5-1-2\text{-Phase})$ [J/mol]	450.000,0	480.000,0	462.400,0
$\Delta_R G([\text{Mg(OH)SO}_4]^-)$ [J/mol]	55.000,0	60.000,0	57.830,0
<b>60 °C</b>			
$\Delta_R G(5-1-2\text{-Phase})$ [J/mol]	450.000,0	475.000,0	450.550,0
$\Delta_R G([\text{Mg(OH)SO}_4]^-)$ [J/mol]	56.000,0	58.000,0	57.000,0

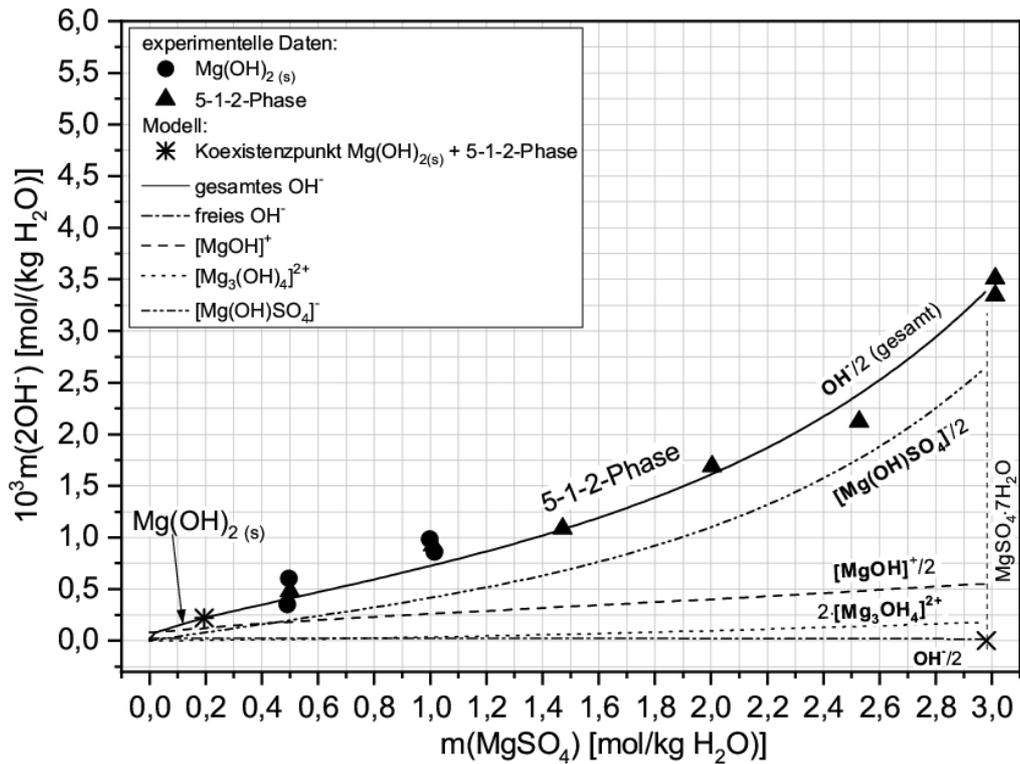


Abbildung 5-12: Modellkurven im System  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  bei 25 °C nach der Parametrisierung mit den jeweiligen Speziesverteilungen.

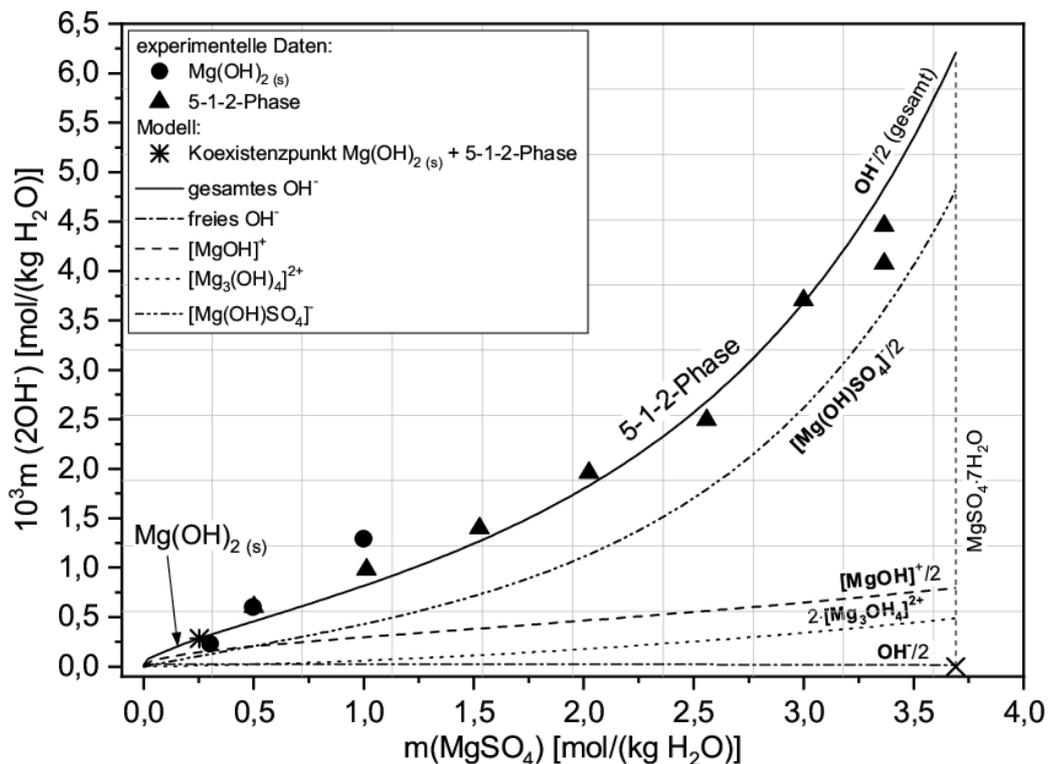


Abbildung 5-13: Modellkurven im System  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  bei 40 °C nach der Parametrisierung mit den jeweiligen Speziesverteilungen.

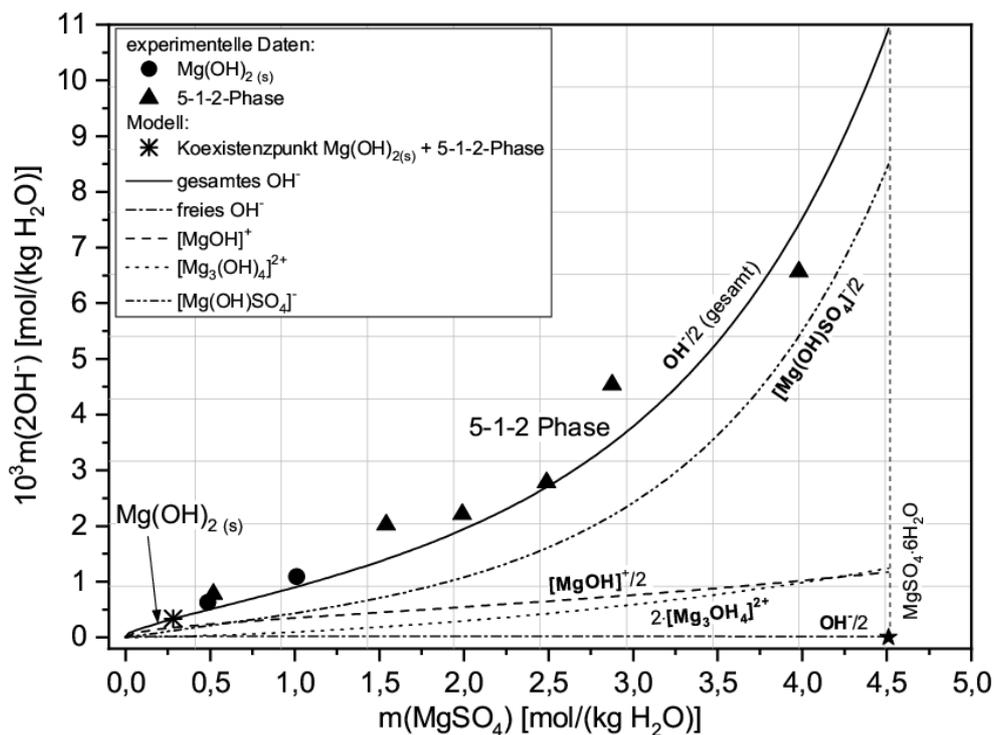


Abbildung 5-14: Modellkurven im System  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  bei 60 °C nach der Parametrisierung mit den jeweiligen Speziesverteilungen.

### 5.3 Polytherme Beschreibung der Gleichgewichte

Aus den Werten der GIBBS-Standardreaktionsenthalpie  $\Delta_R G$  der Festphasen (3-1-8-Phase, 5-1-8-Phase, 2-1-4-Phase bzw. 5-1-2-Phase) und den neuen basischen Lösungsspezies  $[\text{Mg}_3(\text{OH})_4]^{2+}$  bzw.  $[\text{Mg}(\text{OH})\text{SO}_4]^-$ , sowie den Mischungsparametern  $\psi(\text{Mg}^{2+}\text{-}[\text{MgOH}]^+\text{-Cl}^-)$  bzw.  $\psi(\text{Mg}^{2+}\text{-}[\text{Mg}_3(\text{OH})_4]^{2+}\text{-Cl}^-)$  für die einzelnen Isothermen wurden durch lineare bzw. quadratische Funktionen die jeweiligen Temperaturfunktionen (Tabelle 5-10) ermittelt und in den bisherigen THEREDA-Datensatz (THEREDA\_PIT\_CAPP\_r01.dat) eingetragen. Der nun vorliegende neue THEREDA-Datensatz kann zur Modellierung von Löslichkeitsdaten in basischen Systemen der Komponenten  $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-} // \text{H}_2\text{O}$  im Temperaturbereich von 25 °C bis 60 °C angewandt werden. Bei Anwesenheit von Natriumionen ist die Modellierung von basischen Löslichkeitsgleichgewichten nach wie vor auf 25 °C beschränkt, wobei nun eine richtige Beschreibung der Löslichkeitsgleichgewichte im quaternären System  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+} / \text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^- // \text{H}_2\text{O}$  bei dieser Temperatur möglich ist. In Anhang B ist der neue THEREDA-Datensatz gelistet.

Die Modellanpassung an die Löslichkeiten im ternären, basischen chloridischen System lieferte bei 25 °C und 40 °C mit zwei unterschiedlichen Varianten der Verteilung von wirksamen PITZER-Parametern zwischen basischen Lösungsspezies ( $[\text{MgOH}]^+$ ,  $[\text{Mg}_3(\text{OH})_4]^{2+}$ ),  $\text{Mg}^{2+}$ - und  $\text{Cl}^-$ -Ionen vergleichbare Ergebnisse. Bei Variante 1 wurden sowohl die Binärparameter  $\beta^{(0)}$  und  $\beta^{(1)}$  als auch der Mischungsparameter  $\Psi$  teilweise abgeändert wie auch neu hinzugefügt. In Variante 2 wurde der gesamte Einfluss von wirksamen

Wechselwirkungen dem Mischungsparameter  $\psi$  zugeschrieben. Beide Varianten beschreiben die experimentellen Löslichkeitsdaten ohne den Binärparameter  $C^\varphi$  und Mischungsparameter  $\Theta$  (für Wechselwirkungen zwischen gleichartigen Ionen, hier z.B.  $Mg^{2+}$  und  $[MgOH]^+$ ). Zum Erstellen der in Tabelle 5-10 mit „a“ markierten Temperaturfunktionen wurde Variante 2 gewählt. Grund hierfür war, dass die experimentellen Daten mit so wenigen PITZER-Parametern wie möglich beschrieben werden sollten. Graphische Darstellungen der in Tabelle 5-10 aufgeführten Temperaturfunktionen sind in Anhang B (Abb. B-1 bis Abb. B-5) zu finden. Der Vergleich der temperaturabhängigen  $\Delta_R G$ -Werte für  $Mg(OH)_2$ , die 3-1-8- und 2-1-4-Phase, resultierend aus den einzelnen Temperaturfunktionen aus Tabelle 5-10, mit den experimentell bestimmten Löslichkeitskonstanten (für das System  $Mg(OH)_2$ - $MgCl_2$ - $H_2O$  in Kap. 4.3.8 bzw. das System  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$  /  $Cl^-$ ,  $OH^-$  //  $H_2O$  in Kap. 4.4.2) zeigt gute Übereinstimmung innerhalb der experimentellen Streubreite (Tab. 5-11).

Tabelle 5-10: Koeffizienten der Temperaturfunktionen von Festphasen, ionischen Lösungsspezies und PITZER-Parametern.

<b>Festphasen:</b>	<b>Gültigkeitsbereich [K]</b>	<b><math>\Delta_R G = A + BT + CT^2</math></b>		
		<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>
<b>3-1-8-Phase<sup>*,a</sup></b>	298,15 - 333,15	172.419,0821	-79,5697	0
<b>5-1-8-Phase<sup>#</sup></b>	298,15	247.544,1687	0	0
<b>2-1-4-Phase<sup>#</sup></b>	333,15	209.430,0000	0	0
<b>5-1-2-Phase<sup>#</sup></b>	298,15 - 333,15	636.083,7635	-556,6216	0
<b>ionische Spezies:</b>				
<b><math>[Mg_3(OH)_4]^{2+}</math> <sup>#,a</sup></b>	298,15 - 333,15	448.934,4918	-1.279,7954	1,7714
<b><math>[Mg(OH)SO_4]^-</math> <sup>#</sup></b>	298,15 - 333,15	69.698,3838	-38,0541	0
<b>Wechselwirkungen:</b>	<b>Gültigkeitsbereich [K]</b>	<b><math>f(T) = A + BT + CT^2</math></b>		
		<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>
<b><math>R \cdot \beta^{(0)}</math> (<math>[MgOH]^+ - Cl^-</math>)<sup>***,a</sup></b>	298,15 - 333,15	0	0	0
<b><math>R \cdot \beta^{(1)}</math> (<math>[MgOH]^+ - Cl^-</math>)<sup>***,a</sup></b>	298,15 - 333,15	0	0	0
<b><math>R \cdot \psi</math> (<math>[MgOH]^+ - Mg^{2+} - Cl^-</math>)<sup>** ,a</sup></b>	298,15 - 333,15	25,7530	-1,6946E-1	2,8076E-4
<b><math>R \cdot \psi</math> (<math>[MgOH]^+ - Na^+ - Cl^-</math>)<sup>#,a</sup></b>	298,15	0,65	0	0
<b><math>R \cdot \psi</math> (<math>[Mg_3(OH)_4]^{2+} - Mg^{2+} - Cl^-</math>)<sup>#,a</sup></b>	298,15 - 333,15	22,7540	-1,3438E-1	2,0095E-4
<b><math>R \cdot \psi</math> (<math>[Mg_3(OH)_4]^{2+} - Na^+ - Cl^-</math>) <sup>#,a</sup></b>	298,15	0,55	0	0

\*... Der bisher im THEREDA-Datensatz enthaltene Parameter für 25 °C liegt innerhalb der Temperaturfunktion.

\*\*... Der bisher im THEREDA-Datensatz enthaltene Parameter für 25 °C liegt nicht innerhalb der Temperaturfunktion.

\*\*\*... Der bisher im THEREDA-Datensatz enthaltene Parameter für 25 °C wurde „Null“ gesetzt.

#... Der Parameter wurde neu in den THEREDA-Datensatz implementiert.

a... Temperaturfunktion entsprechend der Werte nach Variante 2.

Tabelle 5-11: Vergleich der temperaturabhängigen  $\Delta_R G$ -Werte für  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , die 3-1-8- und 2-1-4-Phase (resultierend aus den Temperaturfunktionen in Tab. 5-10) mit den jeweils berechneten Löslichkeitskonstanten (Kap. 4.3.8 bzw. 4.4.2).

Festphase	T [°C]	lt. Temperaturfunktion		berechnet
		$\Delta_R G$ [J/mol]	log $K_s$	log $K_s$
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	25	97.719,79	-17,1	$-17,23 \pm 0,06^a$ $-17,18^b$
	40	96.229,15	-16,0	$-15,86 \pm 0,13^a$
	60	94.241,63	-14,8	$-14,92 \pm 0,03^a$
3-1-8-Phase	25	148.695,37	-26,1	$-26,09 \pm 0,12^a$ $-26,12 \pm 0,19^b$
	40	147.501,83	-24,6	$-24,71 \pm 0,05^a$
	60	145.910,43	-22,9	$-23,04 \pm 0,20^a$
2-1-4-Phase	60	209.430,00	-32,8	$-32,95^a$

<sup>a...</sup> Im System  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  berechnet (siehe Kap. 4.3.8).

<sup>b...</sup> Im System  $\text{Na}^+, \text{Mg}^{2+} / \text{Cl}^-, \text{OH}^- // \text{H}_2\text{O}$  berechnet (siehe Kap. 4.4.2).

Für das binäre System  **$\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-H}_2\text{O}$**  wurde die  $\text{OH}^-$ -Lösungskonzentration mit dem neuen THEREDA-Datensatz temperaturabhängig berechnet, um den Einfluss der neuen  $[\text{Mg}_3(\text{OH})_4]^{2+}$ -Lösungsspezies auf die Gesamt- $\text{OH}^-$ -Konzentration zu bewerten. Die resultierende Polytherme liegt im Temperaturbereich von 0 °C bis 100 °C übereinstimmend auf der mit dem bisherigen THEREDA-Datensatz berechneten Polytherme (Abb. 5-15). Nach dem bisherigen Datensatz setzt sich die  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -Löslichkeit summarisch entsprechend Gleichung [5-8] zusammen:

$$m(\text{OH}^-)_{\text{gesamt}} = m(\text{OH}^-)_{\text{frei}} + m([\text{MgOH}]^+) \quad [5-8]$$

Im neuen THEREDA-Datensatz wird Gleichung [5-8] um einen Term für die  $[\text{Mg}_3(\text{OH})_4]^{2+}$ -Lösungsspezies ergänzt:

$$m(\text{OH}^-)_{\text{gesamt}} = m(\text{OH}^-)_{\text{frei}} + m([\text{MgOH}]^+) + 4 \cdot m([\text{Mg}_3(\text{OH})_4]^{2+}) \quad [5-9]$$

In Abbildung 5-15 sind zusätzlich die Speziesverteilungen der jeweiligen basischen Lösungsspezies dargestellt. Nach wie vor bestimmt die freie  $\text{OH}^-$ -Konzentration im Wesentlichen die Gesamt- $\text{OH}^-$ -Lösungskonzentration. Das bereits enthaltene 1:1-Assoziat  $[\text{MgOH}]^+$  trägt mit einem sehr geringen Anteil zur Gesamt- $\text{OH}^-$ -Lösungskonzentration bei. Der Anteil der neu eingeführten Lösungsspezies  $[\text{Mg}_3(\text{OH})_4]^{2+}$  liegt bei noch geringeren Konzentrationen und weist somit einen vernachlässigbaren Einfluss im System  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-H}_2\text{O}$  auf.

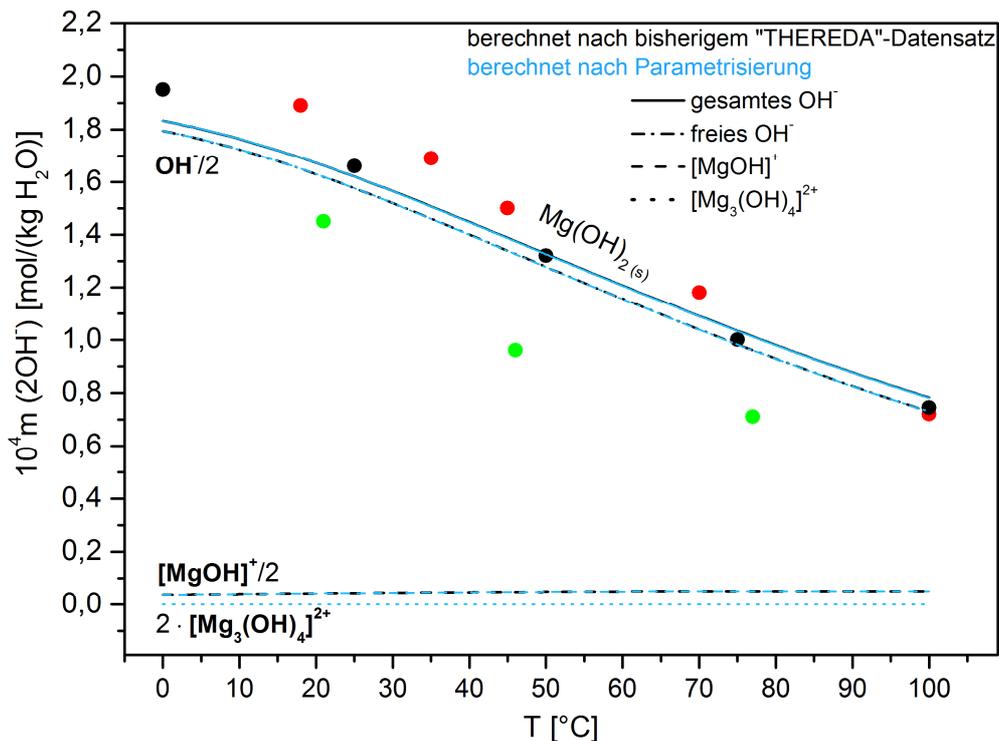


Abbildung 5-15: Löslichkeit im binären System  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-H}_2\text{O}$  zwischen  $0\text{ °C}$  und  $100\text{ °C}$ : Vergleich der berechneten Polythermen (schwarze Linie: bisherigen THEREDA-Datensatz, blaue Linien: Parametrisierung; einschließlich der Speziesverteilung basischer Ionen) mit der Literatur (● [Trav 1929], ● [Lamb 1982], ● [Lamb 1992]).

Für das ternäre System  **$\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$**  können mit dem angepassten THEREDA-Datensatz sowohl die den Löslichkeitsgleichgewichten zugeordneten  $\text{OH}^-$ - als auch  $\text{H}^+$ -Lösungskonzentrationen erstmals im Temperaturbereich von  $25\text{ °C}$  bis  $60\text{ °C}$  beschrieben werden. Die resultierenden  $\text{OH}^-$ -Isothermen der auftretenden thermodynamisch stabilen Bodenkörper ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , 3-1-8-Phase, 2-1-4-Phase bei  $60\text{ °C}$ ) sind in Abbildung 5-16 vergleichend zu den experimentellen Daten bei  $25\text{ °C}$ ,  $40\text{ °C}$ ,  $50\text{ °C}$  [Naka 1960] und  $60\text{ °C}$  gezeigt. In Abbildung 5-17 sind die modellierten  $\text{H}^+$ -Isothermen bei  $25\text{ °C}$ ,  $40\text{ °C}$  und  $60\text{ °C}$  abgebildet. Die Verschiebung der Koexistenzpunkte zwischen  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  und der 3-1-8-Phase zu größeren  $\text{MgCl}_2$ -Konzentrationen mit steigender Temperatur ist gut erkennbar (Einzelwerte in Tab. 5-12).

Für die metastabil im System auftretende 5-1-8-Phase kann mit dem neuen Datensatz erstmalig bei  $25\text{ °C}$  auch die  $\text{OH}^-$ -Konzentration (Abb. 5-18) und  $\text{H}^+$ -Konzentration (Abb. 5-19) berechnet werden. In beiden Löslichkeitsdiagrammen liegt die 5-1-8-Modellkurve bei höheren  $\text{OH}^-$ -Konzentrationen bzw. „pH“-Werten ( $= -\lg(m/m^0(\text{H}^+))$ -Wert) im Vergleich zu den Modellkurven der thermodynamisch stabilen Phasen  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  und der 3-1-8-Phase, und somit im metastabilen Bereich.

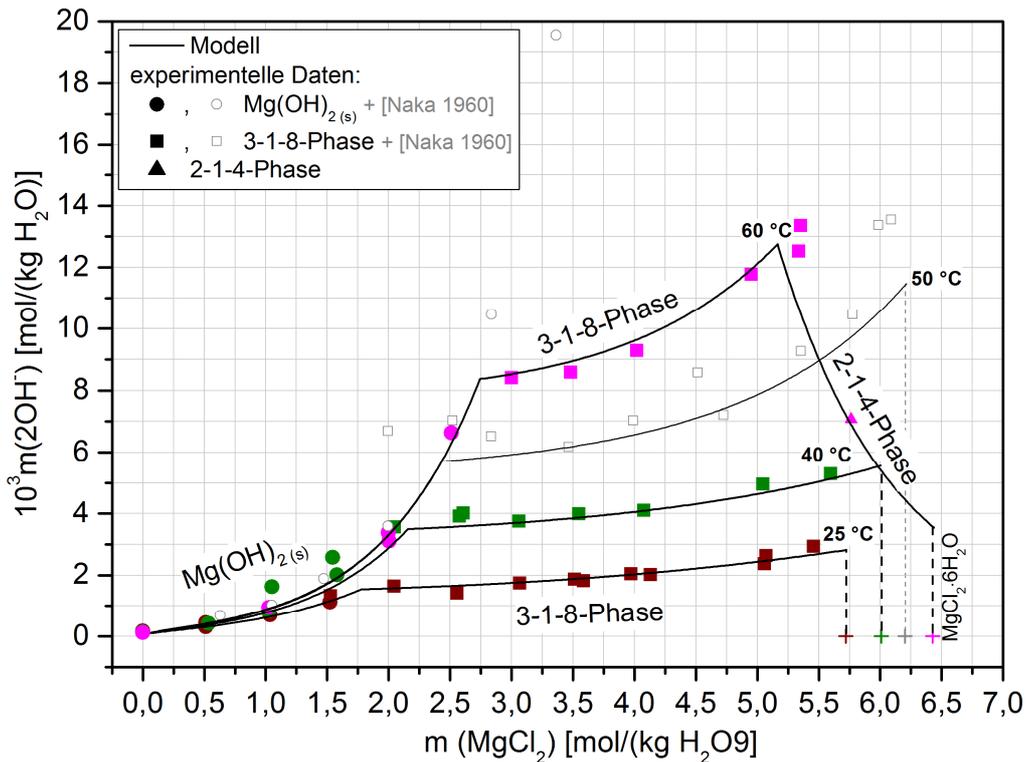


Abbildung 5-16: Vergleich der modellierten Gesamt-OH<sup>-</sup>-Lösungskonzentrationen und der experimentellen Daten im System Mg(OH)<sub>2</sub>-MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O bei 25 °C, 40 °C, 50 °C [Naka 1960] und 60 °C.

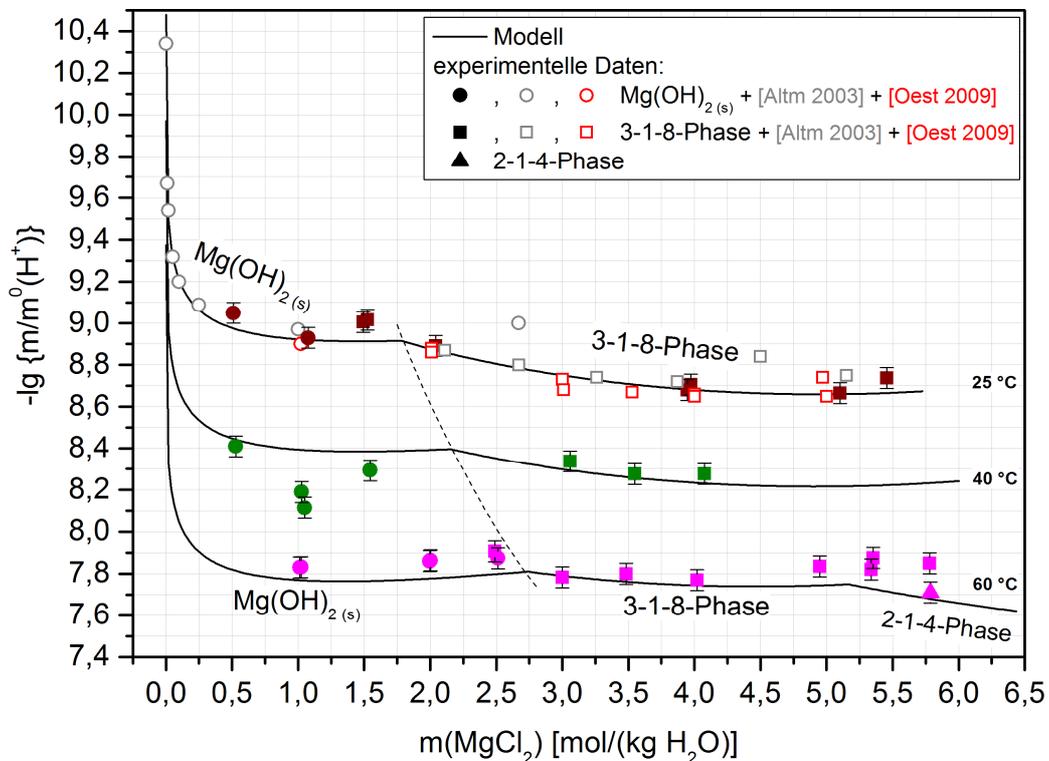


Abbildung 5-17: Vergleich der modellierten H<sup>+</sup>-Lösungskonzentrationen und der experimentellen Daten im System Mg(OH)<sub>2</sub>-MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O bei 25 °C, 40 °C und 60 °C; gestrichelte Trendlinie händig ergänzt.

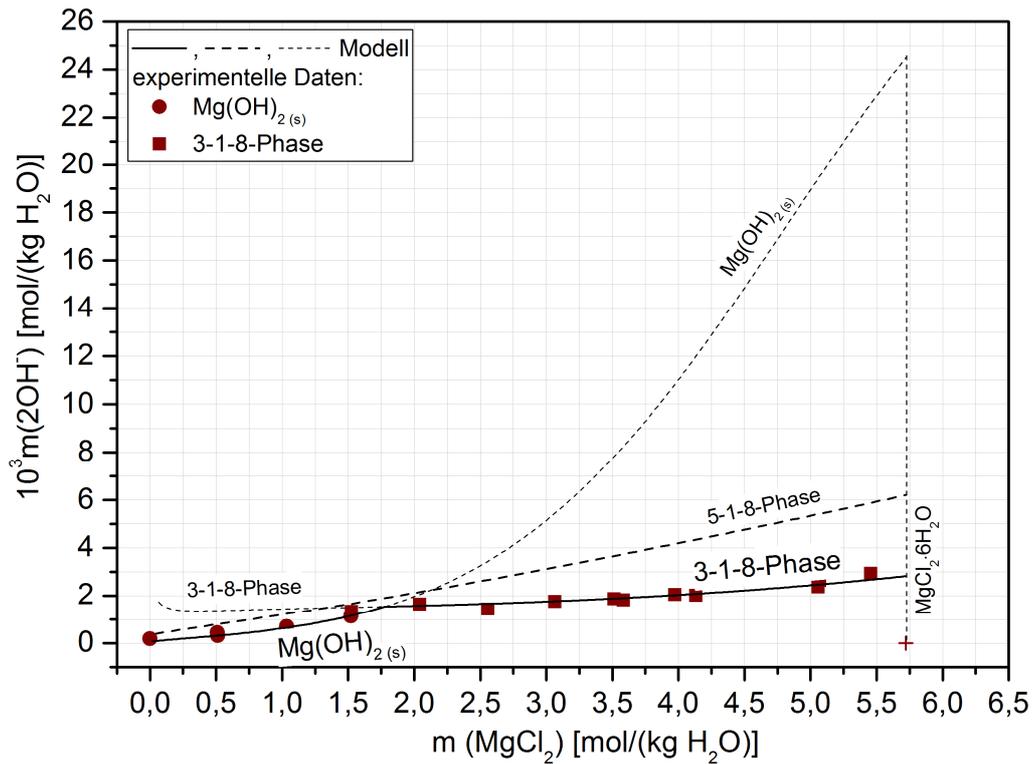


Abbildung 5-18: Modellkurven der Gesamt-OH-Lösungskonzentration im System  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  bei 25 °C mit den stabilen und metastabilen Bereichen der Festphasen.

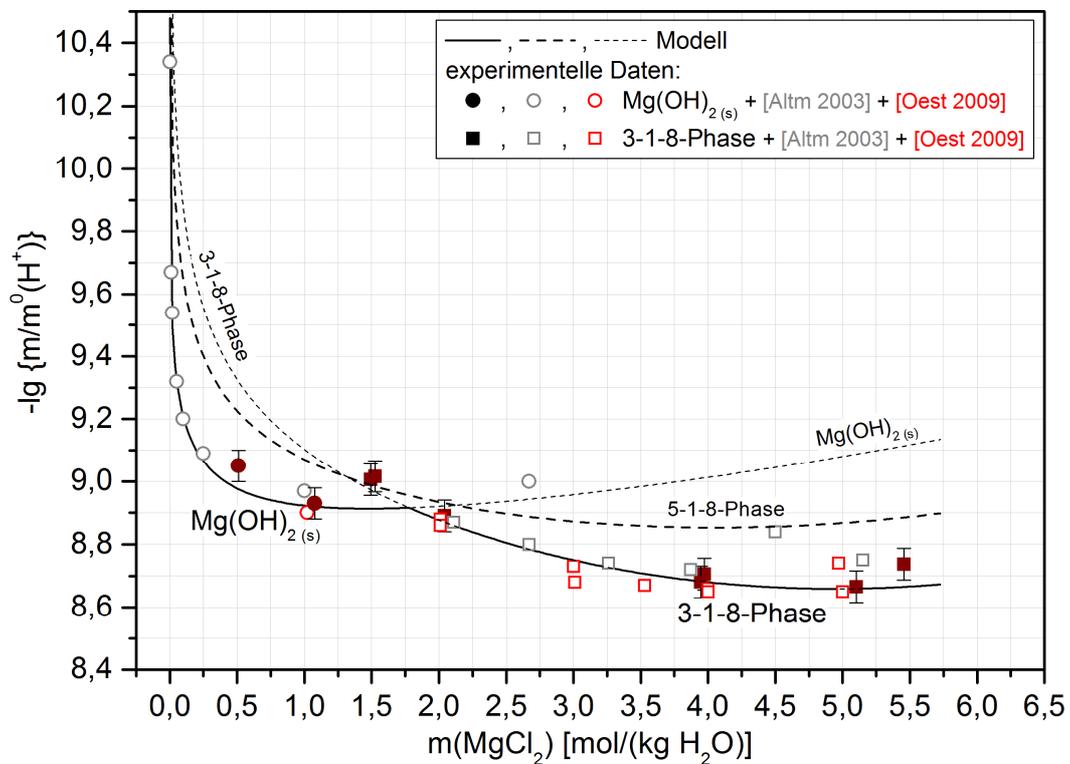


Abbildung 5-19: Modellkurven von  $-\lg \{m/m^0(\text{H}^+)\}$  im System  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  bei 25 °C mit den stabilen und metastabilen Bereichen der Festphasen.

Tabelle 5-12: Berechnete Koexistenzpunkte zwischen den stabilen Bodenkörpern im System  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ .

Koexistenzpunkt	Temperatur	$m(\text{MgCl}_2)$ [mol/(kg $\text{H}_2\text{O}$ )]	$10^3 m(2\text{OH}^-)$ [mol/(kg $\text{H}_2\text{O}$ )]	$-\lg \{m/m^0(\text{H}^+)\}$
$\text{Mg}(\text{OH})_2 + 3\text{-}1\text{-}8\text{-Phase}$	25 °C	1,78	1,5	8,92
$\text{Mg}(\text{OH})_2 + 3\text{-}1\text{-}8\text{-Phase}$	40 °C	2,16	3,5	8,40
$\text{Mg}(\text{OH})_2 + 3\text{-}1\text{-}8\text{-Phase}$	50 °C	2,43	5,7	8,08
$\text{Mg}(\text{OH})_2 + 3\text{-}1\text{-}8\text{-Phase}$	60 °C	2,74	8,3	7,81
3-1-8-Phase + 2-1-4-Phase	60 °C	5,16	12,8	7,75

Im System  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  /  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^-$  //  $\text{H}_2\text{O}$  kann nun mit dem neuen THEREDA-Datensatz die Hydroxid-Lösungskonzentration im Gleichgewicht mit  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , der 3-1-8- und 5-1-8-Phase bei 25 °C korrekt beschrieben werden.

Die resultierenden Modellkurven (nach Variante 2, Kap. 0) aller Bodenkörper sind bei NaCl-Sättigung in Abbildung 5-20 vergleichend zu den experimentellen Daten (auch [D'Ans 1955] mit unbekannter NaCl-Konzentration) dargestellt. Bis etwa 4,7 molal  $\text{MgCl}_2$  werden diese Daten von der Modellkurve beschrieben. Einzig die Daten von D'ANS ET AL. im Bereich von 5,3 bis 5,6 molal  $\text{MgCl}_2$  liegen deutlich oberhalb der Modellkurve. Hier liegt aber auch keine Sättigung an NaCl vor. Auch die metastabilen Daten von [D'Ans1955] für  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  zwischen 0,7 und 1,5 molal  $\text{MgCl}_2$  werden von der  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -Modellkurve beschrieben. Der rechnerische Koexistenzpunkt zwischen  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  und der 3-1-8-Phase liegt in 0,5 molaler  $\text{MgCl}_2$ -Lösung bei 0,5 mmolal  $2\text{OH}^-$ .

Bezüglich der  $\text{H}^+$ -Konzentration bei NaCl-Sättigung liegen die Modellkurven für  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  und die 3-1-8-Phase nach der Neuanpassung (Abb. 5-21) bei 25 °C deckungsgleich auf der bisherigen Modellkurve nach [THEREDA]. Eine Anpassung der Modelldaten war daher nur bezüglich der Mg-OH-Lösungsspezies notwendig, um das Löslichkeitsverhalten bezogen auf die gesamte  $\text{OH}^-$ -Lösungskonzentration nun richtig modellieren zu können.

Die Implementierung der Löslichkeitskonstante der 5-1-8-Phase ermöglicht erstmals eine Modellierung der experimentellen Daten von XIONG ET AL. [Xion 2010]. Die resultierende Modellkurve der 5-1-8-Phase liegt sowohl bei höheren  $-\lg \{m/m^0(\text{H}^+)\}$ -Werten (Abb. 5-21), als auch bei höheren Gesamt- $\text{OH}^-$ -Werten (Abb. 5-20), im Vergleich zu den thermodynamisch stabilen Bereichen der Modellkurven von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  bzw. der 3-1-8-Phase. Somit liegt die 5-1-8-Phase auch bei Anwesenheit von Natrium-Ionen metastabil in  $\text{MgCl}_2$ -Lösungen vor.

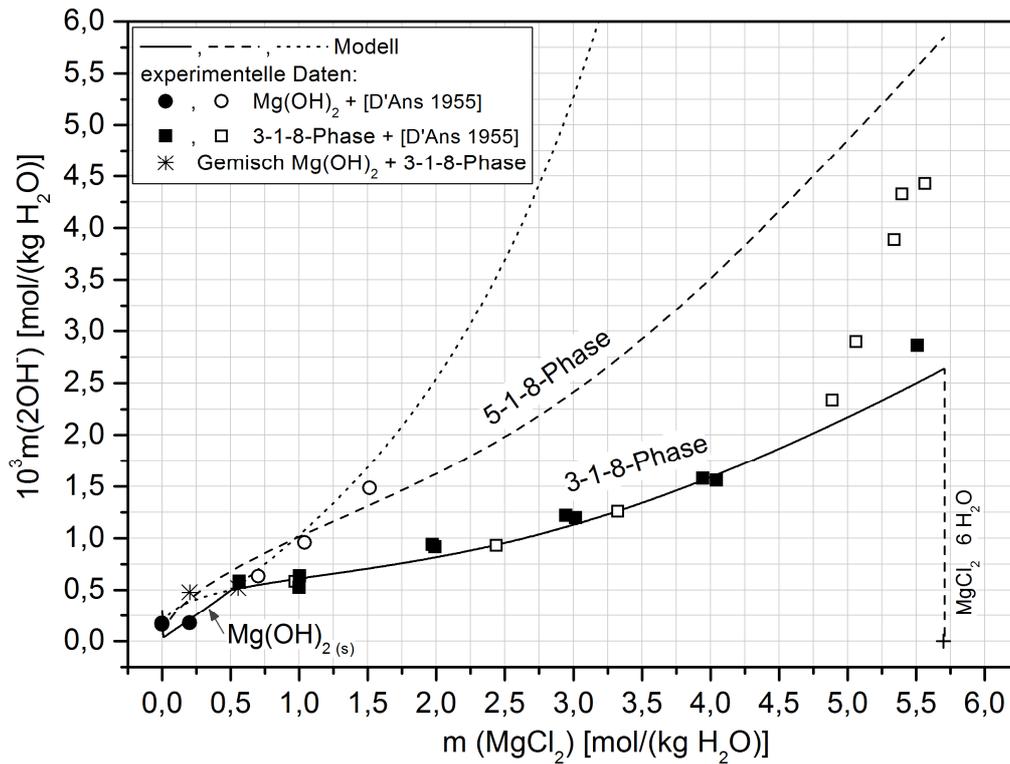


Abbildung 5-20: Modellkurven der 2OH-Konzentration im System  $\text{Na}^+, \text{Mg}^{2+} / \text{Cl}^-, \text{OH}^- // \text{H}_2\text{O}$  bei 25 °C und NaCl-Sättigung mit den stabilen und metastabilen Existenzbereichen der Festphasen.

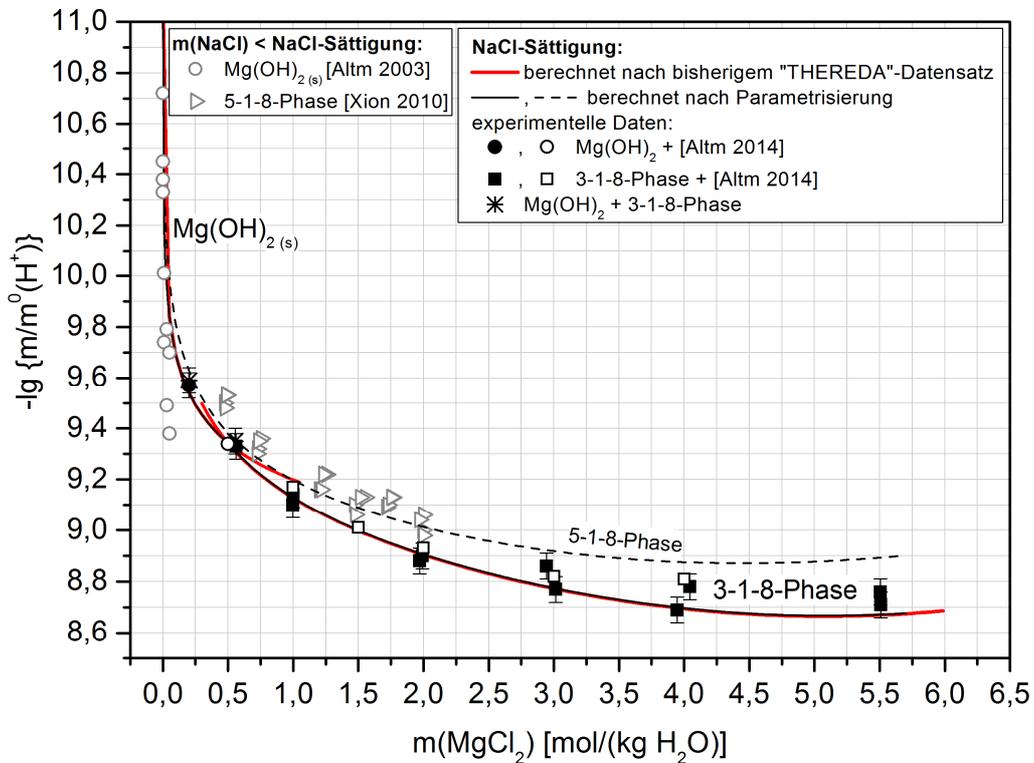


Abbildung 5-21: Modellkurven von  $-\lg \{m/m^0(\text{H}^+)\}$  im System  $\text{Na}^+, \text{Mg}^{2+} / \text{Cl}^-, \text{OH}^- // \text{H}_2\text{O}$  bei 25 °C und NaCl-Sättigung.

Mit dem neu angepassten THEREDA-Datensatz wurde der Einfluss der NaCl-Konzentration auf die Phasenexistenzgebiete von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  und der 3-1-8-Phase bezüglich der  $\text{H}^+$ -Lösungskonzentration berechnet (Abb. 5-22). Mit steigender NaCl-Konzentration ist eine deutliche Abnahme der  $\text{H}^+$ -Lösungskonzentration für die  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -Isotherme erkennbar, verbunden mit einer Verschiebung des Koexistenzpunktes zwischen  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  und der 3-1-8-Phase. Die Daten von ALTMAIER ET AL. [Altm 2003] in nahezu  $\text{MgCl}_2$ -freien Lösungen belegen die beschriebene Abhängigkeit der  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -Löslichkeit von der NaCl-Lösungskonzentration (Abb. 5-22). Für die Isotherme der 3-1-8-Phase ist nahezu kein Einfluss der NaCl-Konzentration erkennbar.

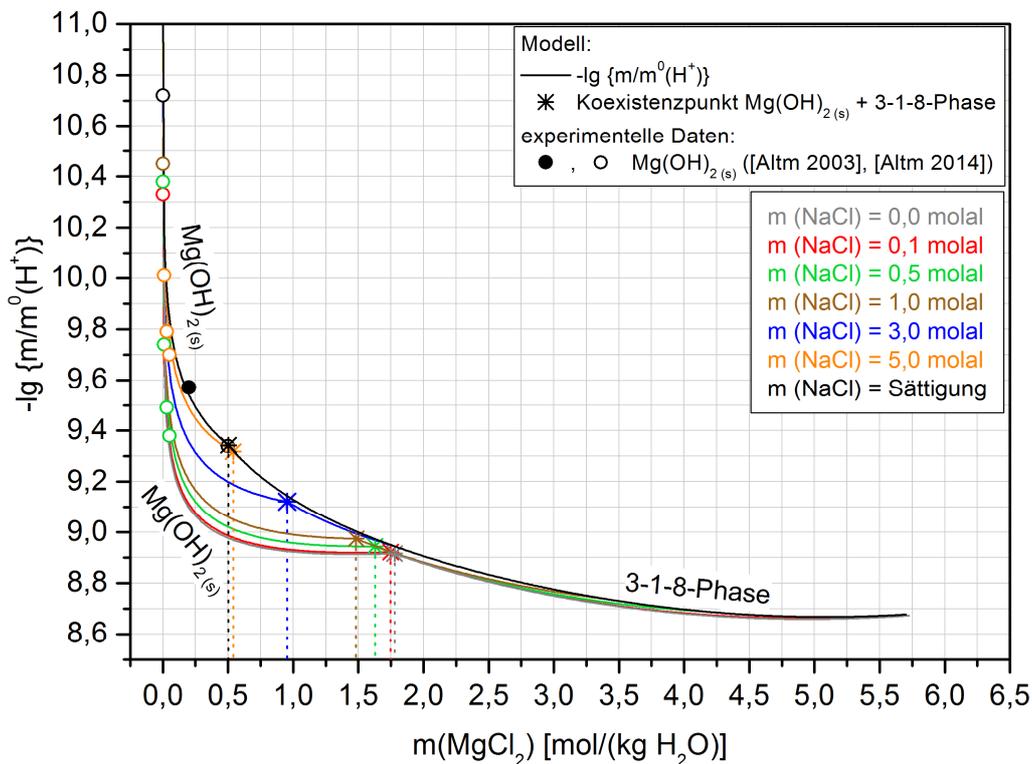


Abbildung 5-22: Modellkurven von  $-\lg \{m/m^0(\text{H}^+)\}$ : Phasenexistenzgebiete von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  und der 3-1-8-Phase im System  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+} / \text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^- // \text{H}_2\text{O}$  bei  $25^\circ\text{C}$  und unterschiedlichen NaCl-Konzentrationen berechnet nach der Parametrisierung.

Das System  **$\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$**  kann mit neuen THEREDA-Datensatz erstmals temperaturabhängig zwischen  $25^\circ\text{C}$  und  $60^\circ\text{C}$  beschrieben werden. Zusätzlich zur Löslichkeitskonstante der 5-1-2-Phase wurde ein weiteres basisches Assoziat  $[\text{Mg}(\text{OH})\text{SO}_4]^-$  in den Datensatz eingefügt. Ohne weitere PITZER-Parameter für Wechselwirkungen zwischen den basischen Lösungsspezies ( $\text{OH}^-$ ,  $[\text{MgOH}]^+$ ,  $[\text{Mg}_3(\text{OH})_4]^{2+}$ ,  $[\text{Mg}(\text{OH})\text{SO}_4]^-$ ) und  $\text{SO}_4^{2-}$ -Ionen ist nun die Modellierung der Löslichkeitsgleichgewichte der 5-1-2-Phase möglich.

In Abbildung 5-23 sind die resultierenden Modellkurven im Vergleich zu den experimentellen Daten bei  $25^\circ\text{C}$ ,  $40^\circ\text{C}$  und  $60^\circ\text{C}$  dargestellt. Die berechneten Koexistenzpunkte zwischen  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  und der 5-1-2-Phase sind in Tabelle 5-13 zusammengefasst. Der so berechnete

Existenzbereich von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  befindet sich in sehr verdünnten  $\text{MgSO}_4$ -Lösungen und weitet sich nur minimal mit steigender Temperatur zu höheren Hydroxidionen-Konzentrationen aus. Dies konnte allerdings nicht anhand von experimentellen Daten belegt werden.

Die 5-1-2-Phase zeigt nur eine sehr gering zunehmende OH-Konzentration mit steigender Temperatur, folglich liegen die jeweilig modellierten Isothermen sehr nah beieinander (Abb. 5-23). Kurz vor Erreichen der  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ -Sättigung (25 °C bis 50 °C) bzw.  $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -Sättigung bei 60 °C weisen die 5-1-2-Modellkurven einen sehr steilen Anstieg auf. In Folge dessen ergeben sich kleine Überschneidungen der 40 °C- und 50 °C-Isotherme mit der 60 °C-Isotherme. Diese könnten durch Einfügen von Mischungsparametern eventuell korrigiert werden. Darauf wurde allerdings verzichtet, da die experimentellen Daten eine Streuung aufweisen und nur eine minimale Temperaturabhängigkeit der Hydroxidionen-Lösungskonzentration mit der 5-1-2-Phase als Bodenkörper vorliegt.

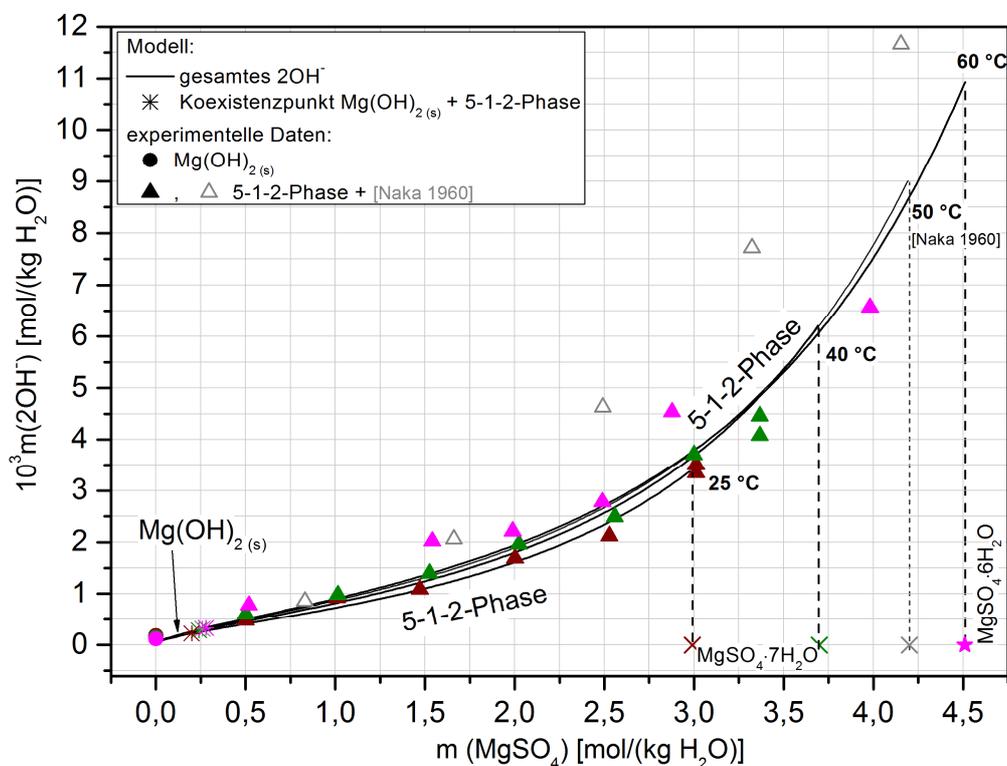


Abbildung 5-23: Vergleich der Modellkurven und der experimentellen Daten im System  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ - $\text{MgSO}_4$ - $\text{H}_2\text{O}$  bei 25 °C, 40 °C, 50 °C [Naka 1960] und 60 °C.

Tabelle 5-13: Modellierte Koexistenzpunkte zwischen den stabilen Bodenkörpern im System  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ - $\text{MgSO}_4$ - $\text{H}_2\text{O}$ .

Koexistenzpunkt	Temperatur	$m(\text{MgSO}_4)$ [mol/(kg $\text{H}_2\text{O}$ )]	$10^4 m(2\text{OH}^-)$ [mol/(kg $\text{H}_2\text{O}$ )]
$\text{Mg}(\text{OH})_2 + 5-1-2\text{-Phase}$	25 °C	0,20	2,2
$\text{Mg}(\text{OH})_2 + 5-1-2\text{-Phase}$	40 °C	0,25	2,8
$\text{Mg}(\text{OH})_2 + 5-1-2\text{-Phase}$	50 °C	0,26	3,1
$\text{Mg}(\text{OH})_2 + 5-1-2\text{-Phase}$	60 °C	0,28	3,3

## 6 Experimentelle Details

### 6.1 Ausgangsstoffe

Die folgenden Edukte wurden nach Überprüfung des Phasenbestands mittels Röntgenpulverdiffraktometrie für die experimentellen Untersuchungen eingesetzt:

MgCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O (Fluka, p.a.)

MgSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O (Grüssing, p.a.)

NaCl (Merck, p.a.)

MgO (Typen: M2923 und M22 von Magnesia Lüneburg, p.a.)

Mg(OH)<sub>2</sub> (Typ M725 von Magnesia Lüneburg, p.a.)

Mg(OH)<sub>2</sub> (Fluka, p.a.)

#### **Herstellung der MgX-Lösungen (X = 2Cl<sup>-</sup> bzw. SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)**

Die Herstellung der MgX-Lösungen (X = 2Cl<sup>-</sup> bzw. SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) erfolgte durch entsprechende Einwaagen des jeweiligen Salz-Hydrates und abgekochtem, destilliertem Wasser bei Raumtemperatur. Lag die einzustellende MgX-Lösungskonzentration oberhalb der Sättigungskonzentration bei Raumtemperatur, erfolgte die Herstellung der Lösung in einem temperierten Wasserbad oder durch Auflösen der Komponenten bei entsprechender Equilibrierungstemperatur.

#### **Herstellung der 3-1-8-Chlorid- bzw. -Sulfat-Phase aus Übersättigungsansatz**

Die 3-1-8-Chlorid- bzw. 3-1-8-Sulfat-Phase dienten u.a. als Ausgangsstoffe für die Suspensionsansätze in den jeweiligen ternären Systemen. Dazu wurden diese Phasen in Übersättigungsansätzen aus klaren, ursprünglich an OH<sup>-</sup> übersättigten MgX-Lösungen (X = 2Cl<sup>-</sup> bzw. SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) entsprechend der Vorgehensweise in Kapitel 6.3.1 erhalten. Die Herstellung und Lagerung erfolgte bei Raumtemperatur jeweils in verschraubbaren PP-Weithalsflaschen (Polypropylen).

#### **Herstellung der 3-1-8-Phase (3 Mg(OH)<sub>2</sub> · MgCl<sub>2</sub> · 8 H<sub>2</sub>O) über Abbindereaktion**

Die 3-1-8-Phase wurde im stöchiometrischen Ansatz (3 mol MgO : 1 mol MgCl<sub>2</sub> : 11 Mol H<sub>2</sub>O) in einer Abbindereaktion hergestellt. Dazu wurden 29,2 Gew-% MgO (Typ M2923) und 70,8 Gew-% 5 molale MgCl<sub>2</sub>-Lösung in ein verschließbares 50 mL-PE-Röhrchen eingewogen und von Hand bis zum Einsetzen der Verfestigung vermischt. Die verschlossenen PE-Röhrchen wurden nach 140 Tagen Reaktionszeit geöffnet. Aus der Mitte des harten zylindrischen Probekörpers wurde Feststoff entnommen, mittels Pulverdiffraktometrie der Phasenbestand überprüft, und anschließend für entsprechende Ansätze zur Einstellung von Löslichkeitsgleichgewichten eingesetzt.

### Getempertes Magnesiumoxid

Magnesiumoxid Typ M22 der Fa. Magnesia wurde bei 800 °C und 1000 °C im Muffelofen, bei 1300 °C und 1600 °C in einem elektrisch beheizten Ofen getempert. Dazu wurden ca. 5 g Magnesiumoxid in Korundtiegel für zwei Stunden (800 °C, 1000 °C), sechs Stunden (800 °C, 1000 °C), 24 Stunden (800 °C, 1000 °C, 1300 °C, 1600 °C), 31 Stunden (800 °C, 1000 °C), 48 Stunden (1000 °C, 1300 °C, 1600 °C) bzw. 168 Stunden (1000 °C) getempert. Die Phasenreinheit der getemperten Magnesiumoxide wurde mittels Röntgenpulverdiffraktometrie bestätigt. Vor der weiteren Verwendung wurde insbesondere das bei 1600 °C zusammengesinterte Magnesiumoxid im Porzellanmörser zerkleinert.

### 6.2 Reaktivitätsbestimmung der verwendeten Magnesiumoxide

Die verwendeten Magnesiumoxide (Typ M2923, M22, getempertes M22) der Firma Magnesia wurden bezüglich ihrer Reaktivität in konzentrierten Magnesiumsalz-Lösungen untersucht. Unter der Reaktivität ist in diesem Zusammenhang die Löslichkeit des Oxids in Form von gelösten Hydroxidionen in Magnesiumsalz-Lösungen in Abhängigkeit von der Reaktionszeit zu verstehen. Die Lösungskonzentrationen betragen 5 mol  $\text{MgCl}_2$ /(kg  $\text{H}_2\text{O}$ ) bzw. 2,5 mol  $\text{MgSO}_4$ /(kg  $\text{H}_2\text{O}$ ).

Zur Bestimmung der sich jeweils einstellenden Hydroxid-Lösungskonzentration wurde 1 g  $\text{MgO}$  in 200 g Lösung in verschraubbaren 250 mL-PP-Weithalsflaschen bei 25 °C bzw. 80 °C (unter Temperierung im Wasserbad) suspendiert. Nach Durchmischungszeiten von zwei Minuten, fünf Minuten, zehn Minuten, 20 Minuten, 30 Minuten, 60 Minuten, 120 Minuten, 210 Minuten, 240 Minuten, 300 Minuten, 360 Minuten, 540 Minuten, 960 Minuten, 1440 Minuten bzw. 4320 Minuten erfolgte die Trennung des ungelösten Feststoffes von den Lösungen mittels Vakuumfiltration über graduiertem Mikroglassfaserfilter (Firma Munktell Grad MGF = 0,7  $\mu\text{m}$  Porendurchmesser). Im klaren Filtrat wurde die Menge an gelösten Hydroxid-Ionen volumetrisch mit gleichkonzentrierter  $\text{HCl}$ - und  $\text{NaOH}$ -Lösung, und potentiometrischer Bestimmung des Endpunktes ermittelt.

Von Seiten des Herstellers wird die Reaktivität des  $\text{MgO}$  Typ M2923 als „aktiv“ (ohne nähere Angaben) bezeichnet, für das  $\text{MgO}$  Typ M22 sind keine Angaben zu finden.

### 6.3 Ansätze zur Bestimmung der Löslichkeitsgleichgewichte im System

#### $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgX-H}_2\text{O}$ (A = $2\text{Cl}^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$ ) bei 25 °C bis 60 °C

Die Untersuchungen zur Einstellung der Löslichkeitsgleichgewichte bei 25 °C, 40 °C und 60 °C in den ternären Systemen  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgX-H}_2\text{O}$  ( $\text{X} = 2\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) erfolgten aus klaren, ursprünglich an  $\text{OH}^-$ -übersättigten  $\text{MgX}$ -Lösungen ( $\text{X} = 2\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) und aus Suspensionen (Feststoffvorgabe in  $\text{MgX}$ -Lösungen). Alle Ansätze wurden in verschraubbaren 250 mL-PP-

6.3 Ansätze zur Bestimmung der Löslichkeitsgleichgewichte im System  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgX-H}_2\text{O}$   
bei 25 °C bis 60 °C

Weithalsflaschen über den gesamten Reaktionszeitraum in Wasserbecken (25 °C ± 0,2 °C, 40 ° ± 0,2 °C) temperiert. Das anfängliche Rühren der Proben mit Teflon-ummantelten Magnetrührern wurde nach etwa einem Jahr aufgrund zu großer Abriebmengen an Teflon eingestellt. Alle Proben wurden nachfolgend einmal pro Woche von Hand geschüttelt.

Bei 60 °C ± 0,1 °C wurden die Proben über den gesamten Zeitraum in einem verschließbaren Schüttelwasserbad (Firma GFL, Modell 1083) temperiert.

**6.3.1 Ansätze aus klaren, OH-übersättigten MgX-Lösungen (X = 2Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)**

Die Hydroxid-übersättigten, klaren MgX-Lösungen (X = 2Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) wurden hergestellt, indem in einem 250 mL-Becherglas etwa 200 g n molale MgX-Lösung mit etwa 1 g MgO (M2923) unter Rühren vermischt wurde. Die entstandene Suspension wurde für 30 Minuten mit konstanter Geschwindigkeit bei der entsprechenden Temperatur (25 °C, 40 °C bzw. 60 °C) gerührt. Im Anschluss wurde die Suspension über einen graduierten Mikroglassfaserfilter (MUNKTELL, Grad MGF = 0,7 µm) mittels Vakuumfiltration filtriert. Das klare Filtrat wurde in eine 250 mL-PP-Weithalsflasche überführt.

Die genauen Einwaagen der Ansätze für die Systeme  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  bzw.  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  sind in Tabelle 6-1 bzw. Tabelle 6-2 für 25 °C, 40 °C und 60 °C aufgeführt.

Tabelle 6-1: Übersicht zu den Ansätzen aus klaren, OH-übersättigten  $\text{MgCl}_2$ -Lösungen im System  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  bei 25 °C, 40 °C und 60 °C.

T [°C]	Nr.	MgO		MgCl <sub>2</sub> -Lösung	
		Art	w [g]	m [mol/(kg H <sub>2</sub> O)]	w [g]
25	1	M2923	1,0013	0,5	199,99
	2	M2923	1,0000	1,0	200,00
	3	M2923	1,0013	1,5	200,01
	4	M2923	1,0015	1,5	200,01
	5	M2923	1,0013	2,0	199,99
	6	M2923	1,0008	2,5	200,00
	7	M2923	1,2896	2,5	257,83
	8	M2923	1,0012	3,0	200,01
	9	M2923	1,0012	3,5	200,00
	10	M2923	1,0009	4,0	200,00
	11	M2923	0,9293	4,0	185,81
	12	M2923	1,0011	5,0	200,00
	13	M2923	2,5	5,5	500,02
	14	M2923	1,0118	5,5	200,52
	15*	MgO-1000	1,0013	0,5	197,85
	16*	MgO-1000	1,0030	1,0	197,53
40	1	M2923	1,0011	0,5	200,00
	2	M2923	1,0009	1,0	200,00
	3	M2923	1,0003	1,5	200,00
	4	M2923	1,0005	2,0	200,00
	5	M2923	1,0008	2,0	200,00
	6	M2923	1,0011	2,5	200,00
	7	M2923	1,0010	3,0	200,00
	8	M2923	1,0006	3,5	199,99
	9	M2923	1,0008	4,0	200,01
	10	M2923	1,0002	5,0	200,00

6.3 Ansätze zur Bestimmung der Löslichkeitsgleichgewichte im System  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgX-H}_2\text{O}$   
bei 25 °C bis 60 °C

T [°C]	Nr.	MgO		MgCl <sub>2</sub> -Lösung	
		Art	w [g]	m [mol/(kg H <sub>2</sub> O)]	w [g]
	11*	MgO-1000	1,0011	0,5	199,99
	12*	MgO-1000	1,0035	1,0	200,00
	13*	MgO-1000	1,0004	1,5	199,70
60	1	M2923	0,9999	1,0	199,99
	2	M2923	1,0004	2,5	200,37
	3	M2923	1,0006	5,5	200,01

Für die mit \* gekennzeichneten Ansätze (Nr. 15 und 16 bei  $T = 25$  °C, Nr. 11, 12 und 13 bei  $T = 40$  °C) wurde für die Einstellung der OH<sup>-</sup>-Ausgangsübersättigung ein weniger reaktives Magnesiumoxid verwendet, welches durch Brennen von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  (Typ M725) bei 1000 °C erhalten wurde.

Tabelle 6-2: Übersicht zu den Ansätzen aus klaren, OH<sup>-</sup>-übersättigten  $\text{MgSO}_4$ -Lösungen im System  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  bei 25 °C, 40 °C und 60 °C.

T [°C]	Nr.	MgO		MgSO <sub>4</sub> -Lösung	
		Art	w [g]	m [mol/(kg H <sub>2</sub> O)]	w [g]
25	1	M2923	1,0012	0,97	200,01
	2	M2923	1,0004	1,0	200,00
	3	M2923	1,0002	1,5	199,99
	4	M2923	1,0004	2,0	199,99
	5	M2923	1,0010	2,5	200,01
	6	M2923	1,0013	2,89	200,00
	7	M2923	1,0010	2,9	199,99
40	1	M2923	1,0005	1,0	200,00
	2	M2923	1,0002	1,5	200,02
	3	M2923	1,0004	2,5	200,02
	4	M2923	1,0010	3,3	200,38
60	1	M2923	0,9825	1,0	196,59
	2	M2923	0,9998	2,9	200,00

### 6.3.2 Suspensionsansätze

Für die Untersuchung der Löslichkeitsgleichgewichte mit Einstellung aus der Übersättigung sowie Untersättigung wurden Suspensionsansätze aus 0,01 bis 1,5 g Feststoff in ca. 200 g der n molalen  $\text{MgX}$ -Lösung ( $X = 2\text{Cl}^-$  bzw.  $\text{SO}_4^{2-}$ ) in verschraubbaren 250 mL-Weithalshalsflaschen hergestellt. Als Feststoffe wurden die 3-1-8-Chlorid-Phase (hergestellt aus Übersättigungsansatz Kap. 6.1) bzw. die 2-1-4-Phase (resultierte aus Ansätzen bei 120 °C, Tab. 6-7) im System  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  und die 3-1-8-Sulfat-Phase (hergestellt aus Übersättigungsansatz Kap. 6.1) bzw. die 5-1-2-Phase (resultierte aus Ansätzen bei 100 °C, Tab. 6-11) im System  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  eingesetzt. In beiden basischen Systemen wurde  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  (Typ M725, Firma Magnesia) als Ausgangsstoff in die  $\text{MgX}$ -Lösungen vorgegeben. Die genauen Einwaagen der Suspensionsansätze für die Systeme  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  bzw.  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  bei 25 °C, 40 °C bzw. 60 °C sind in Tabelle 6-3 bzw. Tabelle 6-4 zusammengefasst.

6.3 Ansätze zur Bestimmung der Löslichkeitsgleichgewichte im System  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgX-H}_2\text{O}$   
bei 25 °C bis 60 °C

Tabelle 6-3: Übersicht zu den Suspensionsansätzen in  $\text{MgCl}_2$ -Lösungen im System  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  bei 25 °C, 40 °C und 60 °C.

T [°C]	Nr.	Feststoff		MgCl <sub>2</sub> -Lösung	
		Art	w [g]	m [mol/(kg H <sub>2</sub> O)]	w [g]
25	<b>Vorgabe Mg(OH)<sub>2</sub> (Typ M725):</b>				
	17	Mg(OH) <sub>2</sub>	0,0125	1,5	152,19
	<b>Vorgabe 3-1-8-Phase:</b>				
	18	3-1-8	0,1018	1,5	157,25
	19	3-1-8	0,1010	2,0	150,00
	20	3-1-8	0,0308	2,5	70,02
	21	3-1-8	0,0937	3,0	150,01
	22	3-1-8	0,1032	3,5	150,03
	23	3-1-8	1,2068	3,5	239,11
	24	3-1-8	0,1080	4,0	149,99
	25	3-1-8	0,0304	5,0	70,01
	26	3-1-8	1,2592	5,0	240,01
	40	<b>Vorgabe 3-1-8-Phase:</b>			
14		3-1-8	0,1505	2,0	150,02
15		3-1-8	0,0535	2,5	70,03
16		3-1-8	0,1005	2,5	101,33
17		3-1-8	0,1514	3,0	150,01
18		3-1-8	0,1513	3,5	150,01
19		3-1-8	0,1546	4,0	150,00
20		3-1-8	0,0543	5,0	70,00
21		3-1-8	0,0978	5,0	97,25
22		3-1-8	0,1503	5,5	150,00
60		<b>Vorgabe Mg(OH)<sub>2</sub> (Typ M725):</b>			
	4	Mg(OH) <sub>2</sub>	0,1004	1,0	199,95
	5	Mg(OH) <sub>2</sub>	0,1110	2,0	200,06
	<b>Vorgabe 3-1-8-Phase:</b>				
	6	3-1-8	0,2307	2,0	200,01
	7	3-1-8	0,2551	2,5	200,02
	8	3-1-8	0,2679	3,0	200,01
	9	3-1-8	0,2893	3,5	200,00
	10	3-1-8	0,2730	4,0	200,02
	11	3-1-8	0,3378	5,0	200,02
	12	3-1-8	0,1984	5,5	200,00
	13	3-1-8	0,6237	6,0	200,04
	<b>Vorgabe 2-1-4-Phase*:</b>				
	14	2-1-4	0,4122	6,3	200,07

\*...Die vorgelegte 2-1-4-Phase stammt als Bodenkörper aus einem Ansatz bei 120 °C (Tab. 6-7).

Tabelle 6-4: Übersicht zu den Suspensionsansätzen in  $\text{MgSO}_4$ -Lösungen im System  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  bei 25 °C, 40 °C und 60 °C.

T [°C]	Nr.	Feststoff		MgSO <sub>4</sub> -Lösung	
		Art	w [g]	m [mol/(kg H <sub>2</sub> O)]	w [g]
25	<b>Vorgabe Mg(OH)<sub>2</sub> (Typ M725):</b>				
	8	Mg(OH) <sub>2</sub>	0,1007	0,5	200,00
	9	Mg(OH) <sub>2</sub>	0,1295	1,0	199,99
	<b>Vorgabe 3-1-8-Phase:</b>				
	10	3-1-8	0,1712	1,5	197,10
	11	3-1-8	0,1855	2,0	199,45
	12	3-1-8	0,3030	2,5	198,70
	13	3-1-8	0,3092	3,0	200,01
	<b>Vorgabe 5-1-2-Phase*:</b>				
	14	5-1-2	0,2914	0,5	200,15
15	5-1-2	0,4125	1,0	199,99	

6.3 Ansätze zur Bestimmung der Löslichkeitsgleichgewichte im System  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgX-H}_2\text{O}$   
bei 25 °C bis 60 °C

T [°C]	Nr.	Feststoff		MgSO <sub>4</sub> -Lösung	
		Art	w [g]	m [mol/(kg H <sub>2</sub> O)]	w [g]
	16	5-1-2	0,3286	1,5	200,38
	17	5-1-2	0,3913	2,0	199,99
40	<b>Vorgabe Mg(OH)<sub>2</sub> (Typ M725):</b>				
	5	Mg(OH) <sub>2</sub>	0,1002	0,5	200,02
	6	Mg(OH) <sub>2</sub>	0,1302	1,0	200,02
	7	Mg(OH) <sub>2</sub>	0,1503	1,5	200,01
	<b>Vorgabe 3-1-8-Phase:</b>				
	8	3-1-8	0,3500	2,0	200,03
	9	3-1-8	0,4015	2,5	200,01
	10	3-1-8	0,4019	3,0	200,02
	11	3-1-8	0,4077	3,3	198,28
	<b>Vorgabe 5-1-2-Phase*:</b>				
	12	5-1-2	0,3576	0,5	200,02
	13	5-1-2	0,4526	1,0	203,52
	14	5-1-2	0,3376	1,5	200,49
	60	<b>Vorgabe Mg(OH)<sub>2</sub> (Typ M725):</b>			
3		Mg(OH) <sub>2</sub>	0,0600	0,5	200,02
4		Mg(OH) <sub>2</sub>	0,1007	1,0	200,01
5		Mg(OH) <sub>2</sub>	0,1000	1,5	200,00
<b>Vorgabe 3-1-8-Phase:</b>					
6		3-1-8	0,2974	2,0	200,02
<b>Vorgabe 5-1-2-Phase*:</b>					
7		5-1-2	0,3168	0,5	199,72
8		5-1-2	0,4485	1,5	298,17
9		5-1-2	0,0769	2,5	100,00
10	5-1-2	1,4959	4,0	200,88	

\*...Die vorgelegte 5-1-2-Phase stammt als Bodenkörper aus einem Übersättigungsansatz bei 100 °C (Tab. 6-11).

## 6.4 Ansätze zur Bestimmung der Löslichkeitsgleichgewichte im System $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgX-H}_2\text{O}$ (X = 2Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) bei 80 °C bis 120 °C

Die Einstellung der Löslichkeitsgleichgewichte aus der Übersättigung und Untersättigung erfolgen bei 80 °C, 100 °C und 120 °C in Autoklaven. Zur Reproduzierbarkeit der Versuchsergebnisse wurden Doppelansätze hergestellt. Auch hier wurden verschiedene Bodenkörper in entsprechende MgX-Lösungen (X = 2Cl<sup>-</sup> bzw. SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) vorgegeben (Suspensionsansätze).

### 6.4.1 Versuchsapparatur und Ansätze

Die Lösungs-Feststoff-Ansätze wurden in Teflon-ausgekleideten TiPd<sub>0,2</sub>-Autoklaven mit einem Suspensionsvolumen von ~ 30 cm<sup>3</sup> in der Regel bei Raumtemperatur eingewogen (ein davon abweichendes Vorgehen ist in den Ansatztabellen 6-5 und 6-9 angegeben). Bei einer konstanten Temperatur von (80 °C ± 0,3 °C, 100 °C ± 0,3 °C bzw. 120 °C ± 0,3 °C) rotierten die vier Autoklaven im Metallblockthermostat wechselseitig um die eigene vertikale Achse, damit eine ausreichende Durchmischung der Suspension gewährleistet war. Nach den Reaktionszeiten von sieben bis 53 Tagen (System  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ ) und zehn bis 34 Tagen (System  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ) wurden die Autoklaven zur Abtrennung des Bodenkörpers von der Lösung direkt aus dem drehbar gelagerten Metallblockthermostaten in

eine auf Reaktionstemperatur vorgeheizte Hochtemperaturzentrifuge überführt. Die Trennung von Bodenkörper und Lösung erfolgte für 40 min bei 3000 Umdrehungen pro Minute über Quarzglasfilter (Firma Vogelsberger Quarzglasstechnik; Ø 29-30 mm, Dicke 1,5-1,8 mm, Porendurchmesser 10 bis 16 µm). Nach dem Zentrifugieren wurde das Ventil im jeweiligen Autoklavs zur Trennung von Fest- und Flüssigphasenbereich geschlossen.

Der Festphasenbereich des noch heißen Autoklavs wurde zur sofortigen Entnahme und Analyse der Bodenkörper kurzzeitig geöffnet. In den wiederverschlossenen Autoklaven konnte die abgetrennte flüssige Phase auf Raumtemperatur abkühlen, um anschließend nasschemisch untersucht zu werden. Der gesamte Versuchsaufbau ist im Detail in [Frey 2004] beschrieben.

### Ansätze im System $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$

In Tabelle 6-5 ist für das System  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  ein detaillierter Überblick zu den unterschiedlichen präparativen Vorgehensweisen zur Herstellung der Ansätze zusammengestellt. Die genauen Einwaagen sind in Tabelle 6-6 (80 °C), Tabelle 6-8 (100 °C) bzw. Tabelle 6-7 (120 °C) angegeben.

Tabelle 6-5: Überblick zur Vorgehensweise bei der Herstellung der Ansätze im System  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  bei 80 °C, 100 °C bzw. 120 °C.

$T$ [°C]	Vorgehensweise	Ansatz- Nr.
80	<u>Präparation bei Raumtemperatur:</u>	
	- <b>Vorgabe <math>9\text{MgO} : \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : 7\text{H}_2\text{O}</math></b> (Einwaage von MgO (Typ M2923), $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und destilliertem Wasser in n molale $\text{MgCl}_2$ -Lösungen)	1 – 9
	- <b>Vorgabe <math>2\text{MgO} : \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}</math></b> (Einwaage von MgO (Typ M22) und $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in n molale $\text{MgCl}_2$ -Lösungen)	10 – 13
	- <b>Vorgabe 3-1-8-Phase</b> als Bodenkörper in n molale $\text{MgCl}_2$ -Lösungen <ul style="list-style-type: none"> <li>o 3-1-8-Phase stammt als Bodenkörper aus Übersättigungsansatz bei 25 °C</li> <li>o 3-1-8-Phase wurde vor Einwaage gereinigt und getrocknet</li> </ul>	14 – 21
	- <b>Vorgabe einer Suspension</b> (3-1-8-Phase in 4,3 molaler $\text{MgCl}_2$ -Lösung) <ul style="list-style-type: none"> <li>o Alter der 25 °C-Suspension 417 Tage (zum Zeitpunkt der Entnahme)</li> </ul>	22, 23
100	<u>Präparation bei Raumtemperatur:</u>	
	- <b>Vorgabe 3-1-8-Phase</b> als Bodenkörper in n molale $\text{MgCl}_2$ -Lösung <ul style="list-style-type: none"> <li>o 3-1-8-Phase stammt als Bodenkörper aus Übersättigungsansatz bei 25 °C</li> <li>o 3-1-8-Phase bei vorherigen 100 °C-Ansätzen als Bodenkörper entstanden</li> <li>o 3-1-8-Phase wurde vor Einwaage gereinigt und getrocknet</li> </ul>	1 – 13
	- <b>Vorgabe 2-1-4-Phase</b> als Bodenkörper in n molale $\text{MgCl}_2$ -Lösung <ul style="list-style-type: none"> <li>o 2-1-4-Phase bei vorherigen 80 °C-Ansätzen entstanden</li> <li>o 2-1-4-Phase wurde vor Einwaage gereinigt und getrocknet</li> </ul>	14, 15
	- <b>Vorgabe MgO</b> (Typ M22, 48 h bei 1600 °C getempert)	16 – 19
	- <b>Vorgabe 3-1-8-Phase</b> als Bodenkörper in 7,5 molale $\text{MgCl}_2$ -Lösung zur <b>Bildung der 2-1-4-Phase und anschließendem Verdünnen mit Wasser</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>o 3-1-8-Phase stammt als Bodenkörper aus Übersättigungsansatz bei 25 °C</li> <li>o 3-1-8-Phase wurde vor Einwaage gereinigt und getrocknet</li> </ul>	20 – 24

6.4 Ansätze zur Bestimmung der Löslichkeitsgleichgewichte im System  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgX-H}_2\text{O}$   
bei 80 °C bis 120 °C

$T$ [°C]	Vorgehensweise	Ansatz- Nr.
	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ nach erster Reaktionszeit (20 d) erfolgte das Verdünnen der Suspension im eingebauten Zustand und weitere Reaktionszeit (8 d)</li> <li>○ Verdünnung der Suspension durch: <ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Zugabe von destilliertem Wasser in Fluidbecher nach erster Reaktionszeit (Ventil wie gewohnt geöffnet)</li> </ul> </li> </ul>	
	<ul style="list-style-type: none"> <li>- <b>Vorgabe 3-1-8-Phase</b> als Bodenkörper in n molale <math>\text{MgCl}_2</math>-Lösung und langsames <b>Hochheizen</b> der Thermostaten <ul style="list-style-type: none"> <li>○ 3-1-8-Phase stammt als Bodenkörper aus Übersättigungsansatz bei 25 °C</li> <li>○ 3-1-8-Phase wurde vor Einwaage gereinigt und getrocknet</li> <li>○ Einbau in 60 °C warme Metallblockthermostaten (3 d halten), dann Hochheizen auf 80 °C (6 d halten), dann Hochheizen auf 100 °C (7 d halten)</li> </ul> </li> </ul>	25 – 28
-----		
	<u>Präparation in 90 °C heiße <math>\text{MgCl}_2</math>-Lösung:</u>	
	<ul style="list-style-type: none"> <li>- <b>Vorgabe 9-1-4-Phase</b> als Bodenkörper in heiße n molale <math>\text{MgCl}_2</math>-Lösung <ul style="list-style-type: none"> <li>○ 9-1-4-Phase stammt als Bodenkörper aus Ansatz bei 120 °C</li> <li>○ 9-1-4-Phase wurde vor Einwaage gereinigt und getrocknet</li> </ul> </li> </ul>	29, 30
	<ul style="list-style-type: none"> <li>- <b>Vorgabe 3-1-8-Phase</b> als Bodenkörper in heiße n molale <math>\text{MgCl}_2</math>-Lösung <ul style="list-style-type: none"> <li>○ 3-1-8-Phase stammt als Bodenkörper aus Ansatz bei 100 °C</li> <li>○ 3-1-8-Phase wurde vor Einwaage gereinigt und getrocknet</li> </ul> </li> </ul>	31
<b>120</b>	<u>Präparation bei Raumtemperatur:</u>	
	<ul style="list-style-type: none"> <li>- <b>Vorgabe 3-1-8-Phase</b> als Bodenkörper in n molale <math>\text{MgCl}_2</math>-Lösung <ul style="list-style-type: none"> <li>○ 3-1-8-Phase stammt als Bodenkörper aus Übersättigungsansatz bei 25 °C</li> <li>○ 3-1-8-Phase wurde vor Einwaage gereinigt und getrocknet</li> </ul> </li> </ul>	1, 2
	- <b>Vorgabe MgO</b> (Typ M22, 48 h bei 1600 °C getempert)	3 – 14

Tabelle 6-6: Ausgangszusammensetzungen der Ansätze im System  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  bei 80 °C.

Nr.	Feststoff		$\text{MgCl}_2$ -Lösung	
	Art	w [g]	m [mol/(kg $\text{H}_2\text{O}$ )]	w [g]
<b>Vorgabe 9MgO : <math>\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}</math> : <math>7\text{H}_2\text{O}</math>:</b>				
1	MgO (M2923)	1,0476	1,0	25,0412
	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,5878		
	$\text{H}_2\text{O}$	0,3684		
-----				
2	MgO (M2923)	1,0489	2,0	25,0322
	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,5829		
	$\text{H}_2\text{O}$	0,3780		
-----				
3	MgO (M2923)	1,0490	2,0	25,0026
	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,5817		
	$\text{H}_2\text{O}$	0,3610		
-----				
4	MgO (M22)	1,0484	3,0	25,0475
	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,5892		
	$\text{H}_2\text{O}$	0,3661		
-----				
5	MgO (M22)	1,0483	3,0	25,0025
	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,5905		
	$\text{H}_2\text{O}$	0,3605		
-----				
6	MgO (M22)	1,0480	6,0	25,0156
	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,5896		
	$\text{H}_2\text{O}$	0,3710		
-----				
7	MgO (M22)	1,0489	6,0	25,0149
	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,5872		
	$\text{H}_2\text{O}$	0,3651		
-----				
8	MgO (M2923)	1,0483	6,5	24,9943
	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,5888		
	$\text{H}_2\text{O}$	0,3640		

6.4 Ansätze zur Bestimmung der Löslichkeitsgleichgewichte im System  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgX-H}_2\text{O}$   
bei 80 °C bis 120 °C

Nr.	Feststoff		MgCl <sub>2</sub> -Lösung	
	Art	w [g]	m [mol/(kg H <sub>2</sub> O)]	w [g]
9	MgO (M2923)	1,0442	4,0	25,0344
	MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0,5896		
	H <sub>2</sub> O	0,3711		
<b>Vorgabe 2MgO : MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O:</b>				
10	MgO (M22)	0,5644	5,0	24,9920
	MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	1,4620		
11	MgO (M22)	0,5661	6,0	24,9842
	MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	1,5664		
12	MgO (M22)	0,5606	6,0	24,9847
	MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	1,4226		
13	MgO (M22)	0,5683	6,5	24,9053
	MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	1,5064		
<b>Vorgabe 3-1-8-Phase*:</b>				
14	3-1-8_25 °C	0,8662	0,5	31,8806
15	3-1-8_25 °C	0,9911	2,0	31,2544
16	3-1-8_25 °C	0,5808	3,0	30,8977
17	3-1-8_25 °C	1,0012	4,0	29,3019
18	3-1-8_25 °C	0,7770	4,5	25,9989
19	3-1-8_25 °C	1,0152	5,5	26,0500
20	3-1-8_25 °C	0,6908	5,8	26,0718
21	3-1-8_25 °C	0,5363	6,5	26,0017
<b>Vorgabe einer Suspension (3-1-8-Phase in 4,3 molaler MgCl<sub>2</sub>-Lösung):</b>				
22	Suspension	25,0270 g		
23	Suspension	29,2962 g		

\*...Die vorgelegte 3-1-8-Phase stammt als Bodenkörper aus Übersättigungsansätzen bei 25 °C (Tab. 6-1).

Tabelle 6-7: Ausgangszusammensetzungen der Ansätze im System  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  bei 120 °C.

Nr.	Feststoff		MgCl <sub>2</sub> -Lösung	
	Art	w [g]	m [mol/(kg H <sub>2</sub> O)]	w [g]
<b>Vorgabe 3-1-8-Phase*:</b>				
1	3-1-8_25 °C	1,2952	5,5	27,0409
2	3-1-8_25 °C	0,8126	7,5	26,9984
<b>Vorgabe MgO (Typ M22, 48 h bei 1600 °C getempert):</b>				
3	MgO	0,7133	3,0	27,2291
4	MgO	1,0090	3,5	25,0151
5	MgO	1,5795	4,0	32,4601
6	MgO	1,0109	4,5	27,0243
7	MgO	1,5137	5,0	33,1783
8	MgO	0,9552	5,5	27,0856
9	MgO	1,5007	6,0	27,1017
10	MgO	1,0103	6,5	27,0205
11	MgO	2,0343	7,0	27,0210
12	MgO	1,0097	7,5	27,0020
13	MgO	1,0018	8,0	27,0087
14	MgO	1,0438	9,0	27,0061

\*... Die vorgelegte 3-1-8-Phase stammt als Bodenkörper aus Übersättigungsansätzen bei 25 °C (Tab. 6-1).

6.4 Ansätze zur Bestimmung der Löslichkeitsgleichgewichte im System  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgX-H}_2\text{O}$   
bei 80 °C bis 120 °C

Tabelle 6-8: Ausgangszusammensetzungen der Ansätze im System  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  bei 100 °C.

Nr.	Feststoff		MgCl <sub>2</sub> -Lösung	
	Art	w [g]	m [mol/(kg H <sub>2</sub> O)]	w [g]
<b>Vorgabe 3-1-8-Phase*:</b>				
1	3-1-8_25 °C	2,6009	1,0	26,0116
2	3-1-8_25 °C	2,6267	2,0	26,0217
3	3-1-8_25 °C	2,7853	3,0	26,0168
4	3-1-8_25 °C	2,7596	3,5	26,1208
5	3-1-8_25 °C	3,0299	4,0	27,0987
6	3-1-8_25 °C	2,7535	4,7	26,0048
7	3-1-8_25 °C	2,6089	5,5	26,0577
8	3-1-8_25 °C	2,6356	6,0	26,0479
9	3-1-8_25 °C	2,7422	6,5	26,0178
10	3-1-8_25 °C	0,4747	7,0	26,1919
11	3-1-8_25 °C	3,1565	7,5	26,0177
12	3-1-8_100 °C	1,0069	5,0	27,6480
13	3-1-8_100 °C	0,3080	5,5	27,7948
<b>Vorgabe 2-1-4-Phase#:</b>				
14	2-1-4_80 °C	0,5606	4,0	32,7079
15	2-1-4_80 °C	0,5279	7,5	25,9981
<b>Vorgabe MgO (Typ M22, 48 h bei 1600 °C getempert):</b>				
16	MgO	1,0784	4,0	25,0255
17	MgO	1,5037	4,5	25,0023
18	MgO	1,5255	5,0	25,0192
19	MgO	1,5461	5,0	25,0115
<b>Vorgabe 3-1-8-Phase* → Bildung 2-1-4 Phase → Verdünnen:</b>				
20	3-1-8_25 °C	2,0203	7,5 → 4,2	20,0188 + 9,1211 (H <sub>2</sub> O)
21	3-1-8_25 °C	2,2260	7,5 → 4,7	20,0125 + 6,9985 (H <sub>2</sub> O)
22	3-1-8_25 °C	2,0097	7,5 → 5,2	20,0125 + 5,2245 (H <sub>2</sub> O)
23	3-1-8_25 °C	2,0723	7,5 → 5,5	20,0820 + 4,1053 (H <sub>2</sub> O)
24	3-1-8_25 °C	2,1028	7,5 → 5,5	19,9977 + 4,1125 (H <sub>2</sub> O)
<b>Vorgabe 3-1-8-Phase* → langsames Hochheizen:</b>				
25	3-1-8-25 °C	1,5197	4,5	27,0231
26	3-1-8_25 °C	1,3034	5,0	27,0919
27	3-1-8_25 °C	1,5000	5,3	27,0018
28	3-1-8_25 °C	2,4851	5,5	22,0437
<b>Vorgabe 9-1-4-Phase** in 90 °C heiße MgCl<sub>2</sub>-Lösung:</b>				
29	9-1-4_100 °C	1,0481	4,5	27,2133
30	9-1-4_100 °C	1,0362	5,0	26,4344
<b>Vorgabe 3-1-8-Phase* in 90 °C heiße MgCl<sub>2</sub>-Lösung:</b>				
31	3-1-8_100 °C	1,0149	4,5	26,7640

\*... Die vorgelegte 3-1-8-Phase stammt als Bodenkörper aus Ansätzen bei 25 °C (Tab. 6-1) bzw. 100 °C (Tab. 6-8).

#... Die vorgelegte 2-1-4-Phase stammt als Bodenkörper aus Ansätzen bei 80 °C (Tab. 6-6).

\*\*... Die vorgelegte 9-1-4-Phase stammt als Bodenkörper aus Ansätzen bei 120 °C (Tab. 6-7).

### Ansätze im System $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$

In Tabelle 6-9 ist für das System  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  ein detaillierter Überblick zu den unterschiedlichen Vorgehensweisen bei der Herstellung der Ansätze gegeben. Die Einwaagen sind in Tabelle 6-10 (80 °C), Tabelle 6-11 (100 °C) bzw. Tabelle 6-12 (120 °C) aufgelistet.

Tabelle 6-9: Überblick zur Vorgehensweise bei der Herstellung der Ansätze im System  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  bei 80 °C, 100 °C bzw. 120 °C.

T [°C]	Vorgehensweise	Ansatz- Nr.
80	Präparation bei Raumtemperatur:	
	- <b>Vorgabe 5MgO : MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O</b> (Einwaage von MgO (Typ M2923) und Epsomit in n molale MgSO <sub>4</sub> -Lösungen)	1
	- <b>Vorgabe MgO</b> (Typ M22, 48 h bei 1600 °C getempert)	8 – 11
	- <b>Vorgabe einer Suspension</b> (5-1-2-Phase in 2,5 molaler MgSO <sub>4</sub> -Lösung) <ul style="list-style-type: none"> <li>o Alter der 40 °C-Suspension 350 Tage (zum Zeitpunkt der Entnahme)</li> </ul>	2, 3
	- <b>Vorgabe 5-1-2-Phase</b> als Bodenkörper in n molale MgSO <sub>4</sub> -Lösung <ul style="list-style-type: none"> <li>o 5-1-2-Phase stammt als Bodenkörper aus Übersättigungsansätzen bei 40 °C</li> <li>o 5-1-2-Phase wurde vor Einwaage gereinigt und getrocknet</li> </ul>	4 – 7
100	Präparation bei Raumtemperatur:	
	- <b>Vorgabe 5MgO : MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O : H<sub>2</sub>O</b> (Einwaage von MgO (Typ M2923), MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O und Wasser in n molale MgSO <sub>4</sub> -Lösungen)	1
	- <b>Vorgabe MgO</b> (Typ M22, 48 h bei 1600 °C getempert)	11 – 12
	- <b>Vorgabe 5-1-2-Phase</b> als Bodenkörper in n molale MgSO <sub>4</sub> -Lösung <ul style="list-style-type: none"> <li>o 5-1-2-Phase stammt als Bodenkörper aus Ansatz bei 40 °C bzw. 80 °C</li> <li>o 5-1-2-Phase wurde vor Einwaage gereinigt und getrocknet</li> </ul>	2 – 10
120	- <b>Vorgabe 5-1-2-Phase</b> als Bodenkörper in n molale MgSO <sub>4</sub> -Lösung <ul style="list-style-type: none"> <li>o 5-1-2-Phase stammt als Bodenkörper aus Ansätzen bei 100 °C</li> <li>o 5-1-2-Phase wurde vor Einwaage gereinigt und getrocknet</li> </ul>	1 – 8

Tabelle 6-10: Ausgangszusammensetzungen der Ansätze im System  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  bei 80 °C.

Nr.	Feststoff		MgSO <sub>4</sub> -Lösung	
	Art	w [g]	m [mol/(kg H <sub>2</sub> O)]	w [g]
<b>Vorgabe 5 MgO : MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O</b>				
1	MgO (M2923)	0,8982	4,0	26,0117
	MgSO <sub>4</sub> · 7 H <sub>2</sub> O	1,1000		
<b>Vorgabe einer Suspension</b> (5-1-2-Phase in 2,5 molaler MgSO <sub>4</sub> -Lösung):				
2	Suspension		31,8157 g	
3	Suspension		32,8182 g	
<b>Vorgabe 5-1-2-Phase:</b>				
4	5-1-2_40 °C	0,6723	0,5	26,0168
5	5-1-2_40 °C	0,5654	1,0	26,0510
6	5-1-2_40 °C	0,9637	3,5	26,0937
7	5-1-2_40 °C	1,0112	4,3	26,0097
<b>Vorgabe MgO</b> (Typ M22, 48 h bei 1600 °C getempert):				
8	MgO	1,0071	1,5	27,0972
9	MgO	1,0008	2,0	28,0364
10	MgO	1,0337	3,0	25,0277
11	MgO	1,0083	4,0	25,0027

\*... Die vorgelegte 5-1-2-Phase stammt als Bodenkörper aus Übersättigungsansätzen bei 40 °C (Tab. 6-2).

6.4 Ansätze zur Bestimmung der Löslichkeitsgleichgewichte im System  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgX-H}_2\text{O}$   
bei 80 °C bis 120 °C

Tabelle 6-11: Ausgangszusammensetzungen der Ansätze im System  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  bei 100 °C.

Nr.	Feststoff		MgSO <sub>4</sub> -Lösung	
	Art	w [g]	m [mol/(kg H <sub>2</sub> O)]	w [g]
<b>Vorgabe 5 MgO : MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O : H<sub>2</sub>O:</b>				
1	MgO (M2923)	0,8641	2,5	30,0224
	MgSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	1,0817		
	H <sub>2</sub> O	0,0823		
<b>Vorgabe 5-1-2-Phase*:</b>				
2	5-1-2	0,7447	0,2	25,0965
3	5-1-2	0,7519	1,0	25,0006
4	5-1-2	0,7138	1,5	25,0055
5	5-1-2	0,7009	3,0	25,0268
6	5-1-2	0,4440	3,0	25,0538
7	5-1-2	0,6901	0,5	25,1033
8	5-1-2	0,7293	2,0	25,0069
9	5-1-2	0,2159	3,7	24,9984
10	5-1-2	0,7268	4,0	25,0492
<b>Vorgabe MgO (Typ M22, 48 h bei 1600 °C getempert):</b>				
11	MgO	1,5046	2,0	24,9865
12	MgO	1,5081	1,0	25,0104

\*...Die vorgelegte 5-1-2-Phase stammt als Bodenkörper aus Ansätzen bei 25 °C bzw. (Tab. 6-2) und 80 °C (Tab. 6-10).

Tabelle 6-12: Ausgangszusammensetzungen der Ansätze im System  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  bei 120 °C.

Nr.	Feststoff		MgSO <sub>4</sub> -Lösung	
	Phase	w [g]	m [mol/(kg H <sub>2</sub> O)]	w [g]
<b>Vorgabe 5-1-2-Phase*:</b>				
1	5-1-2	1,0235	0,5	24,9484
2	5-1-2	0,3148	1,0	26,2585
3	5-1-2	1,0100	1,5	25,0139
4	5-1-2	0,5024	1,5	25,0075
5	5-1-2	0,3325	2,0	24,9712
6	5-1-2	0,9563	2,5	24,9704
7	5-1-2	0,3696	3,0	25,0087
8	5-1-2	1,1696	3,5	24,9951

\*...Die vorgelegte 5-1-2-Phase stammt als Bodenkörper aus Ansätzen bei 100 °C (Tab. 6-11).

## 6.5 Löslichkeitsgleichgewichte im System $\text{Na}^+, \text{Mg}^{2+} / \text{Cl}^-, \text{OH}^- // \text{H}_2\text{O}$ bei 25 °C

Zur Untersuchung der Löslichkeitsgleichgewichte im System  $\text{Na}^+, \text{Mg}^{2+} / \text{Cl}^-, \text{OH}^- // \text{H}_2\text{O}$  wurden Suspensionsansätze hergestellt, indem etwa 1 g MgO (Typ M2923) bzw. ca. 3 g abgebundene 3-1-8-Phase mit jeweils 200 g NaCl-gesättigter, n molaler  $\text{MgCl}_2$ -Lösung vermengt wurden. Die  $\text{MgCl}_2$ -Lösungskonzentrationen betragen 0,2; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 und 5,5 molal. Die 3-1-8-Phase war 140 Tage vor Versuchsbeginn über die stöchiometrische Abbindereaktion (Kap. 6.1) hergestellt worden.

Die Suspensionen wurden in 250 mL-PP-Weithalsflaschen bei 24 °C ± 1 °C temperiert. Während der ersten 80 Tage wurden die Proben jeden Tag, in den folgenden 144 Tagen aller zwei bis drei Tage und danach bis zum Versuchsende (nach insgesamt 535 Tagen) einmal pro Woche von Hand geschüttelt.

Genaue Einwaagen zur Herstellung der Ansätze (Nr. 1-14) sind in Tabelle 6-13 angegeben. Nachdem diese Ansätze nach Versuchsende analysiert waren, wurden die daraus separierten Bodenkörper jeweils erneut in OH<sup>-</sup>-freie, NaCl-gesättigte n molale MgCl<sub>2</sub>-Lösungen vorgelegt (Ansätze Nr. 15-28, Tab. 6-14). Die aus den Ansätzen 1-14 abfiltrieren und noch etwas feuchten Bodenkörper wurden nicht erneut eingewogen. Die Feststoffmengen lagen schätzungsweise in der Größenordnung von 0,5 g bis 2 g, die wiederum in ca. 200 g Lösung für 144 Tage unter permanentem Mischen mittels Teflon-Magnetrührer suspendiert wurden. Daran anschließend erfolgte wieder die Analyse von Bodenkörper und Lösungszusammensetzung.

Tabelle 6-13: Suspensionsansätze im System Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> / Cl<sup>-</sup>, OH<sup>-</sup> // H<sub>2</sub>O bei 25 °C.

Nr.	NaCl-gesättigte MgCl <sub>2</sub> -Lösung			feste Phase	
	<i>m</i> (MgCl <sub>2</sub> -Lösung) [mol/(kg H <sub>2</sub> O)]	<i>w</i> (MgCl <sub>2</sub> -Lösung) [g]	<i>w</i> (NaCl) [g]	Art	<i>w</i> [g]
<b>Vorgabe MgO (Typ M2923):</b>					
1	0,2	199,99	70,73	MgO	1,0007
2	0,5	200,00	60,60	MgO	1,0004
3	1,0	200,00	47,17	MgO	1,0013
4	2,0	200,01	29,57	MgO	1,0026
5	3,0	200,01	15,54	MgO	1,0006
6	4,0	200,01	8,55	MgO	1,0005
7	5,5	199,99	4,05	MgO	1,0051
<b>Vorgabe abgebundene 3-1-8-Phase:</b>					
8	0,2	200,00	70,60	3-1-8	3,0026
9	0,5	200,01	60,62	3-1-8	3,0032
10	1,0	199,99	47,14	3-1-8	3,0111
11	2,0	199,99	29,55	3-1-8	3,0042
12	3,0	199,99	15,56	3-1-8	3,0058
13	4,0	199,99	8,58	3-1-8	3,0014
14	5,5	200,00	4,10	3-1-8	3,0053

Tabelle 6-14: Ansätze im System Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> / Cl<sup>-</sup>, OH<sup>-</sup> // H<sub>2</sub>O bei 25 °C unter Vorgabe der Bodenkörper aus Ansätzen 1-14 (Tab. 6-13, mit Reaktionszeiten zwischen 494 bis 535 Tagen).

Nr.	NaCl-gesättigte MgCl <sub>2</sub> -Lösung			feste Phase	
	<i>m</i> (MgCl <sub>2</sub> -Lösung) [mol/(kg H <sub>2</sub> O)]	<i>w</i> (MgCl <sub>2</sub> -Lösung) [g]	<i>w</i> (NaCl) [g]	Phase	aus Nr. (s. Tab. 6-13)
15	0,2	199,99	70,07	Mg(OH) <sub>2</sub>	1
16	0,5	200,01	60,21	Mg(OH) <sub>2</sub> + 3-1-8	2
17	1,0	200,01	47,15	3-1-8	3
18	2,0	199,98	29,59	3-1-8	4
19	3,0	200,05	15,56	3-1-8	5
20	4,0	201,01	8,95	3-1-8	6
21	5,5	200,01	4,05	3-1-8	7
22	0,2	200,01	70,00	Mg(OH) <sub>2</sub> + 3-1-8	8

Nr.	NaCl-gesättigte MgCl <sub>2</sub> -Lösung			feste Phase	
	<i>m</i> (MgCl <sub>2</sub> -Lösung) [mol/(kg H <sub>2</sub> O)]	<i>w</i> (MgCl <sub>2</sub> -Lösung) [g]	<i>w</i> (NaCl) [g]	Phase	aus Nr. (s. Tab. 6-13)
23	0,5	200,00	60,20	Mg(OH) <sub>2</sub> + 3-1-8	9
24	1,0	201,02	47,15	3-1-8	10
25	2,0	200,03	29,56	3-1-8	11
26	3,0	200,01	15,58	3-1-8	12
27	4,0	200,99	8,58	3-1-8	13
28	5,5	200,01	4,05	3-1-8	14

## 6.6 Reinigung und Trocknung der Bodenkörper

Für eine eindeutige Bodenkörperanalyse wurden diese nach Abtrennung von der Mutterlösung mittels Vakuumfiltration (25 °C- bis 60 °C-Ansätze) bzw. Hochtemperaturzentrifugation (80 °C- bis 120 °C-Ansätze) gereinigt und getrocknet (anhaftende Feuchte und/oder ggf. Abkühlung auf Raumtemperatur können zu Veränderungen des Phasenbestandes führen). Dazu wurde der jeweilige Bodenkörper dreimal mit je etwa 150 mL kaltem destilliertem Wasser ( $T < 5\text{ °C}$ ) aufsuspendiert und abfiltriert. Die daraufhin noch anhaftende Feuchte wurde durch erneutes Aufsuspendieren in etwa 150 mL kaltem Ethanol ( $T < 5\text{ °C}$ ) und anschließender Vakuumfiltration entfernt. Aufgrund der  $< 5\text{ °C}$  temperierten Waschflüssigkeiten wurde die Zersetzung der basischen, ternären Magnesiumsalz-Hydrate verhindert.

## 6.7 Lösungsanalysen

### Bestimmung der Mg<sup>2+</sup>-Konzentration

Die Bestimmung der Magnesiumionen-Konzentration erfolgte mittels komplexometrischer Titration. Zu einem im Erlenmeyerkolben befindlichen definierten Probenvolumen werden 10 mL NH<sub>3</sub>/(NH<sub>4</sub>)Cl-Puffer (pH = 10) und eine Spatelspitze Eriochromschwarz-T (Indikator) zugegeben (leichte Rosa-Färbung). Das Gemisch wird mit destilliertem Wasser auf 100 mL aufgefüllt und mit 0,05 molarer EDTA-Lösung bis zum Farbumschlag von rosa nach blau-violett titriert. Der relative analytische Fehler liegt bei  $\pm 0,32\%$ .

### Bestimmung der Na<sup>+</sup>-Konzentration

Die Bestimmung der Natriumionen-Konzentration erfolgte mit dem Flammenphotometer BWB-XP der Firma BWB-XP Technologies und im kontinuierlichen Propangas-Strom bei einer Wellenlänge von 589 nm. Die Auswertung der gemessenen Intensitäten erfolgte mit der Standardadditionsmethode. Für die resultierenden Ergebnisse kann ein relativer analytischer Fehler von 1,9 % angegeben werden.

**Bestimmung der Cl<sup>-</sup>-Konzentration**

Bei der Bestimmung der Chloridionen-Konzentration nach Mohr wird das vorgelegte Probenvolumen in einem Becherglas mit destilliertem Wasser auf etwa 50 mL aufgefüllt. Mit festem NaHCO<sub>3</sub> wird der pH-Wert der Lösung zwischen pH 8 und pH 9 eingestellt. Nach der Zugabe von 2 mL K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> erfolgt die Titration mit 0,1 M AgNO<sub>3</sub>-Lösung bis zum Farbumschlag von leuchtend gelb nach braun. Der relative analytische Fehler liegt bei ± 0,55 %.

**Bestimmung der SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Konzentration**

Für die gravimetrische Bestimmung der Sulfationen-Konzentration werden zu einem im Becherglas befindlichen Probenvolumen 5 mL 2 M HCl-Lösung sowie 5 Tropfen Methylorange (leichte Rosa-Färbung) dosiert und mit destilliertem Wasser auf etwa 150 mL aufgefüllt. In der Siedehitze wird 0,2 M BaCl<sub>2</sub>-Lösung pipettenweise zugegeben. Nach 2-stündigem Erhitzen wird der entstandene weiße Niederschlag mit aschefreiem Filterpapier abfiltriert und mit heißem destilliertem Wasser Chloridionen-frei gewaschen. Das getrocknete Filterpapier wird zusammen mit dem ebenfalls trockenen Filterkuchen in Porzellantiegeln verascht. Das entstandene BaSO<sub>4</sub> wird in den erkalteten Porzellantiegel ausgewogen. Der relative analytische Fehler beträgt ± 0,2 %.

**Bestimmung der Gesamt-OH<sup>-</sup>-Konzentration**

Die Bestimmung der Gesamt-Hydroxidionen-Konzentration erfolgte volumetrisch (HCl- und NaOH-Lösung) mit potentiometrischer Endpunktbestimmung bei 25 °C. In Abhängigkeit von der zu bestimmenden OH<sup>-</sup>-Konzentration wurden zur Einwaage der Probenlösung 10-20 mL einer 0,01 M bzw. 0,1 M HCl-Lösung pipettiert. Bei der anschließenden Rücktitration mit 0,01 M bzw. 0,1 M NaOH-Lösung wurde der Äquivalenzpunkt mittels pH-Elektrode (Einstabmesskette vom Typ ROSS, Orion 8103BN, Fülllösung 3 M KCl, Temperaturbereich: 0 °C bis 100 °C) anhand der aufgezeichneten Potentialänderung bestimmt. Während der gesamten Titration wird der Einfluss von CO<sub>2</sub> durch Abdecken des Probengefäßes mit Parafilm minimiert. Alle verwendeten Maßlösungen wurden mit abgekochtem, destilliertem Wasser hergestellt. Der relative analytische Fehler der so bestimmten OH<sup>-</sup>-Konzentration liegt bei ± 0,5 %.

**Bestimmung der H<sup>+</sup>-Konzentration**

Die Protonen-Konzentrationen in den Gleichgewichtslösungen des ternären Systems Mg(OH)<sub>2</sub>-MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O bei 25 °C, 40 °C und 60 °C sowie des quaternären Systems Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> / Cl<sup>-</sup>, OH<sup>-</sup> // H<sub>2</sub>O bei 25 °C wurden entsprechend der Methode von ALTMAIER ET AL. [Altm 2003] mit einer pH-Elektrode bestimmt. Bei 25 °C erfolgten die Potentialmessungen mit einer pH-Glaselektrode vom Typ ROSS, Orion 8103BN (Einstabmesskette, Fülllösung 3 M KCl, Temperaturbereich 0 °C bis 100 °C). Für die Messungen bei höheren Temperaturen kam eine

Einstabmesskette mit Temperatursensor vom Typ SenTix82 (Firma WTW, Fülllösung 3 M KCl, Temperaturbereich 0 °C bis 100 °C) zum Einsatz.

Die jeweils gemessenen Potentialwerte wurden mittels vorangegangener Kalibration der pH-Elektrode gegen Standard-pH-Pufferlösungen (pH 4,01, pH 6,97 und pH 10,00 bei 25 °C, Riedel-de-Haen) in H<sup>+</sup>-Konzentrationen (pH<sub>exp</sub>) umgerechnet. Unter Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der Pufferlösungen ergeben sich die nachfolgenden Kalibrationsfunktionen:

$$25\text{ °C: } y = 376,08 - 57,57 \cdot x \quad [6-1]$$

$$40\text{ °C: } y = 424,78 - 61,26 \cdot x \quad [6-2]$$

$$60\text{ °C: } y = 460,50 - 66,02 \cdot x \quad [6-3]$$

Der pH-Wert ist in verdünnten wässrigen Lösungen der Ionenstärke < 0,1 mol/(kg H<sub>2</sub>O) über die Aktivität der H<sup>+</sup>-Konzentration definiert nach:

$$\text{pH} = -\log_{10} a(\text{H}^+) = -\log_{10} m(\text{H}^+) - \log_{10} \gamma(\text{H}^+) \quad [6-4]$$

mit

$$a = m \cdot \gamma \quad [6-5]$$

Messungen in Lösungen höherer Ionenstärken führen zu einem operativen pH-Wert (pH<sub>exp</sub>), aus welchem die H<sup>+</sup>-Lösungskonzentration über einen Faktor  $A_m$  berechnet wird:

$$-\log m(\text{H}^+) = \text{pH}_m = \text{pH}_{\text{exp}} + A_m \quad [6-6]$$

wobei  $A_m$  abhängig ist von Lösungszusammensetzung und -Konzentration, der Temperatur und dem Elektrodenpotential (detaillierte Beschreibung in [Altm 2003]). Bei 25 °C wurde für die Berechnung von  $A_m$  im ternären und quaternären System je die von [Altm 2003] angegebene Gleichung [6-7] verwendet. Bei den höheren Temperaturen 40 °C und 60 °C im ternären System Mg(OH)<sub>2</sub>-MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O erfolgte die Bestimmung von  $A$  durch Potentialmessungen in Kalibrationslösungen mit bekannten MgCl<sub>2</sub>- und H<sup>+</sup>-Konzentrationen. Für die Herstellung dieser Lösungen wurden definierte Einwaagen 1 molarer HCl-Lösung mit einer Matrixlösung (Matrix 2 = 2 molale MgCl<sub>2</sub>-Lsg., Matrix 4 = 4 molale MgCl<sub>2</sub>-Lsg., Matrix 5,5 = 5,5 molale MgCl<sub>2</sub>-Lsg.) und destilliertem, CO<sub>2</sub>-freiem Wasser in verschraubbaren PP-Flaschen (Volumen 100 mL) vermischt (Tab. 6-15) und jeweils bei 40 °C bzw. 60 °C temperiert.

Der resultierende, mathematische Zusammenhang zwischen  $A$  und einer  $n$  molalen Salzlösung kann in Abhängigkeit von der Temperatur durch quadratische Gleichungen (25 °C: [6-7] aus [Altm 2003], 40 °C: [6-8], 60 °C [6-9]) beschrieben werden.

$$25\text{ °C: } A_{\text{MgCl}_2/\text{NaCl}} = B_0 + B_1 \cdot [\text{Cl}^-]_{\text{gesamt}} + B_2 \cdot [\text{Cl}^-]_{\text{gesamt}}^2 \quad [6-7]$$

$$\begin{aligned} \text{mit: } B_0 &= \{-0,0988 \cdot [\text{Na}^+]/[\text{Cl}^-]_{\text{gesamt}}\} + \{0,0887 \cdot 2[\text{Mg}^{2+}]/[\text{Cl}^-]_{\text{gesamt}}\} \\ B_1 &= \{0,1715 \cdot [\text{Na}^+]/[\text{Cl}^-]_{\text{gesamt}}\} + \{0,2275 \cdot 2[\text{Mg}^{2+}]/[\text{Cl}^-]_{\text{gesamt}}\} \\ B_2 &= \{0,0013 \cdot [\text{Na}^+]/[\text{Cl}^-]_{\text{gesamt}}\} + \{0,0043 \cdot 2[\text{Mg}^{2+}]/[\text{Cl}^-]_{\text{gesamt}}\} \end{aligned}$$

$$40\text{ °C: } A_{\text{MgCl}_2} = -0,0968 + 0,4474 [\text{MgCl}_2] + 0,0141 [\text{MgCl}_2]^2 \quad [6-8]$$

$$60\text{ °C: } A_{\text{MgCl}_2} = -0,1926 + 0,4025 [\text{MgCl}_2] + 0,0126 [\text{MgCl}_2]^2 \quad [6-9]$$

Mit Hilfe der Gleichung [6-6] und den zugehörigen Werten für  $A_n$  (Gl. [6-7] bis [6-9]) kann für jede Probe (Lösung mit Bodenkörper im Gleichgewicht) die  $\text{H}^+$ -Konzentration bei 25 °C, 40 °C bzw. 60 °C ermittelt werden. Der relative analytische Fehler liegt bei 0,6 %.

Tabelle 6-15: Einwaagen zur Herstellung der Kalibrationslösungen zur Bestimmung der  $\text{H}^+$ -Konzentrationen in den Gleichgewichtslösungen im System  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ .

Matrixlösung		$w(1\text{ M HCl})$ [g]	$w(\text{H}_2\text{O})$ [g]	$m_{\text{IST}}(\text{MgCl}_2)$ [mol/(kg $\text{H}_2\text{O}$ )]	$m_{\text{IST}}(\text{HCl})$ [mol/(kg $\text{H}_2\text{O}$ )]
$m(\text{MgCl}_2)$ [mol/(kg $\text{H}_2\text{O}$ )]	$w$ [g]				
2	14,1216	0,2330	35,6113	0,50	0,0048
2	14,1232	0,4734	35,4671	0,50	0,0098
2	14,2685	0,9624	35,0272	0,50	0,0198
2	14,1070	2,3814	33,5131	0,50	0,0492
2	27,0207	0,2313	22,7355	1,00	0,0050
2	27,0422	0,4592	22,5350	1,00	0,0099
2	27,0284	0,9130	22,0780	1,00	0,0197
2	38,8424	0,2217	10,9311	1,50	0,0050
2	38,8418	0,4461	10,7501	1,49	0,0100
2	38,8362	0,8806	10,3054	1,49	0,0198
2	38,7943	2,1946	9,0472	1,49	0,0494
4	28,8286	0,2323	20,9815	1,99	0,0054
4	28,8174	0,4210	20,7808	1,99	0,0099
4	28,8157	0,8464	20,3537	1,99	0,0198
4	34,6606	0,2050	15,1575	2,49	0,0050
4	34,6535	0,4162	14,9638	2,49	0,0101
4	34,6357	0,8147	14,5761	2,49	0,0198
4	34,6897	2,0243	13,4046	2,49	0,0493
4	40,0413	0,1925	9,7800	2,99	0,0049
4	40,0344	0,3887	9,5922	2,99	0,0098
4	40,0161	0,7797	9,2098	2,99	0,0197
4	45,0234	0,1957	4,7827	3,48	0,0051
4	45,0244	0,3863	4,6188	3,48	0,0101
4	45,0337	0,7593	4,2493	3,48	0,0199
4	44,9814	1,8756	3,1519	3,48	0,0492
5,5	40,1431	0,0501	9,5392	4,05	0,0014
5,5	40,1225	0,1813	9,6963	4,01	0,0049
5,5	40,1292	0,3844	9,5589	4,01	0,0104
5,5	38,2133	0,7228	9,1677	3,96	0,0204

## 6.8 Nachweis kolloider Lösungsbestandteile

Der Versuch des Nachweises kolloider Lösungsbestandteile erfolgte an einer Lösungsprobe aus einem Ansatz aus der Übersättigung (System  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  bei 25 °C, Ansatz aus klarer  $\text{OH}^-$ -übersättigter 4 molaler  $\text{MgCl}_2$ -Lösung), die als Beispielprobe ausgewählt wurde. Generell handelte es sich bei der untersuchten Probe um eine farblose, optisch klare Lösung, welche nach der Vakuumfiltration (Mikroglasfaserfilter der Porengröße 0,7  $\mu\text{m}$ ) zur Abtrennung des Bodenkörpers vorlagen.

### Partikelgrößenbestimmung auf Basis der dynamischen Lichtstreuung

Die Partikelgrößenbestimmung mit dynamischer Lichtstreuung in der konzentrierten Salzlösung erfolgte am Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Aufbereitungstechnik der TU Bergakademie Freiberg. Es standen die folgenden zwei Geräte zur Verfügung:

- Zetasizer Nano ZS (Firma Malvern) – Funktionsprinzip: Photonen-Korrelations-Spektroskopie
- Nanophox (Firma Sympatec) – Funktionsprinzip: Photonen-Kreuzkorrelations-Spektroskopie

Für die Messungen wurden 3 mL der klaren, farblosen Lösung in Glasküvetten pipettiert und bei 20 °C (Gerät: Zetasizer Nano ZS) bzw. 25 °C (Gerät: Nanophox) mit einem HeNe-Laser (632,8 nm) vermessen. Die Standardmesszeit lag bei 120 s. Für Langzeitmessungen wurden 3600 s eingestellt. Über diese Messungen können Partikelgrößen im Bereich von 0,3 nm bis 10000 nm (10  $\mu\text{m}$ ) erfasst werden.

### Ultrafiltration in Zentrifugenröhrchen

Für die Ultrafiltration standen PP-Filtrationsröhrchen Macrosep® Advance Centrifugal Devices der Firma PALL mit einem Filtrationsvolumen von 20 mL zur Verfügung. Der Porendurchmesser dieser Filtrationsröhrchen variierte zwischen 3 kDa (~2,5 nm) und 30 kDa (~10 nm) [Reed 2013]. Das Filtermaterial bestand aus pH-beständigen, modifizierten Polyethersulfonen. Die Ultrafiltration fand in der auf 25 °C temperierten Zentrifuge der Firma Eppendorf (Modell 5804R) statt. Die Filtrationsdauer variierte zwischen 30 bis 50 Minuten in Abhängigkeit vom Porendurchmesser bei einer relativen Zentrifugalbeschleunigung (RZB) von 5000·g.

## 6.9 Festkörperanalysen

### Röntgenpulverdiffraktometrie

Alle Untersuchungen zu Phasenbestand und -Reinheit wurden röntgenographisch zunächst mit dem Pulverdiffraktometer D5000 (Firma Bruker), später mit dem Pulverdiffraktometer D8 Discover (Firma Bruker, Lineardetektor Vântec-1 mit 1°-Öffnungswinkel) jeweils mit  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung durchgeführt. Standardmäßig wurde der Bereich von 7° bis 70° 2-Theta in Bragg-Brentano-Geometrie vermessen. Die Proben wurden als Flachpräparate präpariert. Übersichtsmessungen der Festphasen am D5000 wurden mit einer Schrittweite von 0,02° und einer Zählrate von 2 s vermessen. Am D8 erfolgten die Messungen mit Göbelspiegel (Blendenspaltbreite 0,6 mm) in Parallelstrahl-Geometrie mit einer Schrittweite von 0,023° 2-Theta und einer Zählzeit von 0,2 s pro Schritt. Die zur Auswertung der Diffraktogramme genutzten Referenzdaten sind in Tabelle 6-16 angegeben.

Tabelle 6-16: Referenzdaten zur Auswertung der gemessenen Diffraktogramme (ICSD- bzw. PDF-ICDD-Codes).

Substanz	ICSD-Code	PDF-ICDD-Code	Literatur
NaCl, Halit	052232	88-2300	[Stre1988]
$\text{Mg}(\text{OH})_2$ , Brucit	203212	84-2163	[Desg1996]
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Bischofit	034694	25-0515	[Agro 1969]
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , Epsomit	029384	75-0673	[Call 1984]
$\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Hexahydrat	016546	24-0719	[Zalk 1964]
$\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , Kieserit	068345	33-0882	[Hawt 1987]
$3\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , Korshunovskit	024668	73-2119	[deWo 1953]
$5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	241169	07-0420	[Sugi 2007b]
$9\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	174502	07-0409	[Dinn 2010]
$2\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	423629	-	[Dinn 2012]
$2\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	423628	-	[Dinn 2012]
$3\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	425732	-	[Dinn 2013]
$5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	082416	86-1322	[Hama 1996]

### Thermoanalyse

Das thermische Verhalten einzelner Bodenkörperphasen wurde mit einer TG/DTA 220 (SSC/5200) der Firma Seiko Instruments untersucht. Die Einwaagen lagen im Bereich von 7 mg bis 13 mg. Die Proben wurden im Platintiegel mit einer Heizrate von 5 K/min unter Argon Strom (300 mL/min) bis auf 1000 °C erhitzt. Als Referenz diente ein leerer Platintiegel.

### Ramanspektroskopie

Die Ramanspektren wurden mit dem Spektrometer RFS 100/S der Firma Bruker Optik GmbH aufgenommen. Die Messungen erfolgten bei Raumtemperatur mit einem Nd:YAG-Laser (Laserleistung von 200 – 300 mW; Wellenlänge 1064 nm).

### Rasterelektronenmikroskopie

Für die REM-Aufnahmen wurden die Proben im Vorfeld im Cressington Sputter Coater 108auto in einer 0,1 mbar Ar-Atmosphäre bei einer angelegten Spannung von 60 mV für 60 s mit Gold bedampft. Die REM-Aufnahmen erfolgten mit einem Rasterelektronenmikroskop der Firma TESCAN Vega 5130 SB und einer Kathodenspannung von 20 kV.

## 7 Zusammenfassung

Die Bewertung der Langzeitbeständigkeit von Sorel-basierten Baustoffen in salinärer Umgebung erfordert Kenntnisse zu den Löslichkeitsgleichgewichten ausgehend vom ternären Grundsystem  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  bis hin zu komplexeren Systemen bei  $\text{NaCl}$ -Sättigung und der Anwesenheit von Sulfaten. Zielstellung dieser Arbeit war die experimentelle Bestimmung von Löslichkeitsdaten basischer Magnesiumchlorid- und Magnesiumsulfat-Hydrate im Temperaturbereich von 25 °C bis 120 °C. Der Einfluss von  $\text{NaCl}$ -Sättigung auf die Löslichkeit der basischen Magnesiumchlorid-Hydrate wurde im System  $\text{Na}^+, \text{Mg}^{2+} / \text{Cl}^-, \text{OH}^- // \text{H}_2\text{O}$  bei 25 °C untersucht. Anhand dieser Ergebnisse wurden Pitzer-Parameter angepasst und erstellt, um thermodynamische Modellierungen auf Basis des Aktivitätskoeffizientenmodells nach Pitzer [Pitz 1991] (Pitzer-Modell) für diese Systeme durchführen zu können.

Die Einstellung der Löslichkeitsgleichgewichte in den ternären Systemen  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  und  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  wurde bis zu drei Jahre verfolgt. Im Ergebnis wurden Löslichkeitsisothermen bei 25 °C, 40 °C, 60 °C, 80 °C, 100 °C und 120 °C erhalten, wobei die Gleichgewichtseinstellung sowohl aus der Über- wie auch Untersättigung der Lösung erfolgte. Für das quaternäre System  $\text{Na}^+, \text{Mg}^{2+} / \text{Cl}^-, \text{OH}^- // \text{H}_2\text{O}$  wurde bei 25 °C die Löslichkeitsisotherme entlang der  $\text{NaCl}$ -Sättigung bestimmt.

Von den Gleichgewichtslösungen im ternären System  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  wurden sowohl die Gesamt-Hydroxidionen-Konzentrationen (bei 25 °C bis 120 °C) als auch die Protonenkonzentrationen (bei 25 °C bis 60 °C) ermittelt.

Als feste Phasen treten im Temperaturbereich von 25 °C bis 120 °C neben  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  die basischen Magnesiumchlorid-Hydrate 3-1-8, 9-1-4, 2-1-4 und 2-1-2 als thermodynamisch stabile Bodenkörper auf. Die 3-1-8-Phase existiert zwischen 25 °C und 80 °C als stabile Phase und wurde metastabil auch noch bei 100 °C vorgefunden. Bei Temperaturen > 80 °C wird die 3-1-8-Phase von der 9-1-4-Phase als stabiler Bodenkörper abgelöst. Das Existenzgebiet der 3-1-8-Phase wird von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  und der ab 60 °C auftretenden 2-1-4-Phase begrenzt. Mit steigender Temperatur verkleinert sich das Phasengebiet der 3-1-8-Phase, da der invariante Punkt zwischen  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  und der 3-1-8-Phase mit der Temperatur zu höheren Magnesiumchlorid-Konzentrationen verschoben wird. Die  $\text{OH}^-$ -Lösungskonzentrationen von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  und den basischen Magnesiumchlorid-Hydraten 3-1-8 und 9-1-4 nehmen mit steigender  $\text{MgCl}_2$ -Lösungskonzentration zu, die der 2-1-4 nimmt dagegen ab. Generell steigen die Löslichkeiten mit der Temperatur an. Zum temperaturabhängigen Löseverhalten der 2-1-2-Phase kann keine Aussage gemacht werden, da diese lediglich bei 120 °C in sehr konzentrierten  $\text{MgCl}_2$ -Lösungen nachgewiesen wurde.

Die ebenfalls im System auftretende 5-1-8-Phase wurde im gesamten untersuchten Temperatur- und Magnesiumchlorid-Konzentrationsbereich als metastabil auftretender Bodenkörper im Existenzgebiet der 3-1-8-Phase vorgefunden. Im Verlauf der Zeit erfolgt immer eine Umwandlung der 5-1-8-Phase in die 3-1-8-Phase.

Im quaternären System  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  /  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^-$  //  $\text{H}_2\text{O}$  treten bei 25 °C neben NaCl die gleichen Phasen wie im ternären System auf. Mit der 25 °C-Löslichkeitsisotherme stehen nun erstmalig Löslichkeitsdaten (gleichermaßen Gesamt- $\text{OH}^-$ - und  $\text{H}^+$ -Lösungskonzentrationen) bei NaCl-Sättigung zur Verfügung. Die 5-1-8-Phase tritt auch in diesem System nur metastabil auf. Im Vergleich zum NaCl-freien, ternären System weitet sich der Existenzbereich der 3-1-8-Phase in Gegenwart von NaCl zu geringeren  $\text{MgCl}_2$ -Lösungskonzentrationen aus. Der invariante Punkt zwischen  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  und der 3-1-8-Phase liegt hier in ca. 0,5 molaler  $\text{MgCl}_2$ -Lösung, im NaCl-freien System hingegen bei ca. 1,7 molal  $\text{MgCl}_2$ .

Mit Hilfe der gemessenen  $\text{H}^+$ -Lösungskonzentrationen wurden mit dem existierenden polythermen PITZER-Aktivitätskoeffizientenmodell von THEREDA für  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , die 3-1-8- und 2-1-4-Phase die Löslichkeitskonstanten berechnet. Für die 3-1-8-Phase wurde diese bei 40 °C ( $\log K_S = -24,71 \pm 0,05$ ) und 60 °C ( $\log K_S = -23,04 \pm 0,20$ ) ermittelt. Bei 25 °C konnten mit  $\log K_{S,3-1-8} = -26,09 \pm 0,12$  (im ternären System  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ - $\text{MgCl}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$ ) bzw.  $\log K_{S,3-1-8} = -26,12 \pm 0,19$  (im quaternären System  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  /  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^-$  //  $\text{H}_2\text{O}$ ) die Literaturdaten bestätigt werden. Für die Löslichkeitskonstante der 2-1-4-Phase wurde aus einem Datenpunkt ein Orientierungswert von  $\log K_S = -35,13$  bei 60 °C ermittelt.

Das ternäre Sulfat-System  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ - $\text{MgSO}_4$ - $\text{H}_2\text{O}$  wurde erstmals über den großen Temperaturbereich von 25 °C bis 120 °C untersucht. Für die entsprechenden Isothermen wurden die Gesamt- $\text{OH}^-$ -Lösungskonzentration bestimmt. In diesem System existiert im gesamten untersuchten Konzentrations- und Temperaturbereich als thermodynamisch stabiles basisches Salz nur die 5-1-2-Phase ( $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Die  $\text{OH}^-$ -Lösungskonzentration dieser Phase nimmt bei steigender  $\text{MgSO}_4$ -Konzentration und Temperatur zu.

$\text{Mg}(\text{OH})_2$  tritt als feste Phase nur in sehr verdünnten Lösungen auf, die nicht Gegenstand der Untersuchungen waren. Eine 3-1-8-Sulfat-Phase wurde lediglich bei 25 °C aus Übersättigungsansätzen erhalten und ist als metastabil einzuordnen, da die  $\text{OH}^-$ -Konzentration über der 5-1-2-Phase lag und ihre Umwandlung in die 5-1-2-Phase beobachtet werden konnte. Der Hydratwasser-Gehalt der 5-1-2-Phase konnte thermogravimetrisch sowie strukturanalytisch bestätigt werden. Für die 3-1-8-Sulfat-Phase wurde in Zusammenarbeit mit dem Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart die Kristallstruktur anhand von Pulverdaten bestimmt.

Die thermodynamische Modellierung der Löslichkeitsgleichgewichte der Sorelphasen war bisher nur für die 3-1-8-Chlorid-Phase bei 25 °C mit unzureichender Genauigkeit möglich (HMW84-Datensatz, THEREDA-Datensatz).

Anhand der experimentell bestimmten Löslichkeitsdaten in den beiden ternären Systemen  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  und  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  bei 25 °C, 40 °C und 60 °C, sowie im quaternären System  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  /  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^-$  //  $\text{H}_2\text{O}$  bei 25 °C wurden im THEREDA-Datensatz Ionen-Wechselwirkungsparameter angepasst bzw. neu erstellt, die basischen Lösungsspezies  $[\text{Mg}_3(\text{OH})_4]^{2+}$  und  $[\text{Mg}(\text{OH})\text{SO}_4]^-$  implementiert und die Sorelphasen 5-1-8- und 2-1-4-Chlorid-Phase sowie die 5-1-2-Sulfat-Phase mit ihren Bildungsgrößen (Löslichkeitskonstanten) ergänzt.

Mit Hilfe dieses Datensatzes kann nun erstmals die Gesamt- $\text{OH}^-$ -Lösungskonzentration der 3-1-8-Phase temperaturabhängig im Bereich von 25 °C bis 60 °C in Übereinstimmung mit den experimentellen Daten berechnet werden (bei 60 °C auch für die 2-1-4-Phase). Für die 5-1-8-Phase ist die Berechnung des Metastabilitätsbereiches bei 25 °C möglich.

Erstmals kann nun auch die  $\text{OH}^-$ -Lösungskonzentration des basischen Magnesiumsulfat-Hydrates  $5 \text{Mg}(\text{OH})_2\cdot\text{MgSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (5-1-2-Phase) bei 25 °C bis 60 °C berechnet werden.

Der so erweiterte THEREDA-Datensatz kann als Grundlage für Modellierungen in höheren ozeanischen Systemen (z.B.  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  /  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  //  $\text{H}_2\text{O}$ ) bis hin zur Bewertung der Langzeitbeständigkeit von Sorel-basierten Baustoffen in Gegenwart salinärer Lösungszusammensetzungen herangezogen werden.

## 8 Literaturverzeichnis

- [Agro 1985] AGRON, P. A.; BUSING, W. R.: Magnesium Dichloride Hexahydrate,  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ , by Neutron Diffraction. *Acta Cryst.* **C41** (1985), S. 8 – 10.
- [Altm 2003] ALTMAIER, M.; METZ, V.; NECK, V.; MÜLLER, R.; FANGHÄNEL, T.: Solid-liquid equilibria of  $Mg(OH)_2(cr)$  and  $Mg_2(OH)_3Cl \cdot 4H_2O(cr)$  in the system Mg-Na-H-OH-Cl- $H_2O$  at 25°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**(19) (2003), S. 3595 – 3601.
- [Altm 2014] ALTMAIER, M.; METZ, V.; BUBE, C.: experimentelle Daten aus persönlicher Kommunikation (2014).
- [Bala 2001] BALAREV, C.; TEPAVITCHAROVA, S.; RABADJIEVA, D.; VOIGT, W.: Solubility and Crystallization in the system  $MgCl_2$ - $MgSO_4$ - $H_2O$  at 50°C and 75°C. *J. Sol. Chem.* **30**(9) (2001), S. 815 – 823.
- [Bate 1921] BATES, P. H.; YOUNG, R. K.: Plastic Magnesia Cements. *J. Am. Ceram. Soc.* **4** (1921), S. 570 – 596.
- [Bend 1870] BENDER, C.: Hydrate des Magnesiumoxychlorids. *Ber. Dt. Chem. Ges.* **3** (1870), S. 932 – 934.
- [Benr 1928] BENRATH, A.; PITZLER, H.; ILIEFF, N.; BEU, W.; SCHLÖMER, A.; CLERMONT, J.; KOJITSCH, S.; BENRATH, H.: Über das reziproke Salzpaar  $MgSO_4$ - $Na(NO_3)_2 \cdot H_2O$ . I. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **170** (1928), S. 257 – 287.
- [Bens 2006] BENSTED, J.: Sorel and related cements. Part 1. – Sorel cement, also known as magnesium oxychloride cement (MOC). *Cement Wapno Beton* **5** (2006), 297 – 316.
- [Bett 2010] BETTE, S.: *Präparation und Charakterisierung von Hochtemperaturphasen im System  $Mg(OH)_2$ - $MgCl_2$ - $H_2O$* . Freiberg, Technische Universität Bergakademie Freiberg, Institut für Anorganische Chemie, Bachelorarbeit, 2010.
- [Bett 2015] BETTE, S.; DINNEBIER, R. E.; RÖDER, C.; FREYER, D.: A solid solution series of atacamite type  $Ni_xMg_{2-2x}Cl(OH)_3$ . *J. Solid State Chem.* **228** (2015), S. 131 – 140.
- [Bett 2015a] BETTE, S.; DINNEBIER, R. E.; FREYER, D.: Structure solution and refinement of stacking-faulted  $NiCl(OH)$ . *J. Appl. Cryst.* **48** (2015), S. 1706 – 1718.
- [Bian 1951] BIANCO, Y.: The formation of basic magnesium chlorides at 50-175°C. by aqueous methods. *C. R. Acad. Sci.* **232** (1951), S. 1108 – 1110 (in Französisch).
- [Bian 1958] BIANCO, Y.: The basic chlorides and bromides of magnesium. *Ann. de Chim.* **13** (1958), S. 370 – 404 (in Französisch).
- [Bili 1984] BILINSKI, H.; MATKOVIĆ, B.; MAŽURANIĆ, C.; ŽUNIĆ, T. B.: The Formation of Magnesium Oxychloride Phases in the Systems  $MgO$ - $MgCl_2$ - $H_2O$  and  $NaOH$ - $MgCl_2$ - $H_2O$ . *J. Am. Ceram. Soc.* **64**(4) (1984), S. 266 – 269.
- [Bisc 1978] BISCHOFF, J. L.; SEYFRIED, W. E.: Hydrothermal Chemistry of seawater from 25°C till 350°C. *Amer. J. Sci.* **278** (1978), S. 838 – 860.
- [Brez 1993] BREZESINSKI, G.; MÖGEL, H.-J.: Grenzflächen und Kolloide: physikalisch-chemische Grundlagen. *Spektrum Akademischer Verlag GmbH*, (1993), Heidelberg·Berlin·Oxford.
- [Bury 1932] BURY, C. R.; DAVIES, E. R. H.: The System Magnesium Oxide-Magnesium Chloride-Water. *J. Chem. Soc. (London)* (1932), S. 2008 – 2015.

- [Busc 1927] Busch, W.: Über die Verwendbarkeit der elektrometrischen Titration zur Löslichkeitsbestimmung schwerlöslicher Oxyde. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **161** (1927), S. 161 – 179.
- [Call 1984] CALLERI, M.; GAVETTI, A.; IVALDI, G.; RUBBO, M.: Synthetic Epsomite,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ : Absolute Configuration and Surface Features of the Complementary {111} Forms. *Acta Cryst.* **B40** (1984), S. 218 – 222.
- [Cohc 2003] Cohen-Adad, R. ; Cohen-Adad, M. T.: „Solubility of Solids in Liquids.“ In: Hefter, G. T. (Hrgs.); Tomkins, P. T. G. (Hrgs.) “The Experimental Determination of Solubilities”, Wiley, Chichester (2003), S. 259 – 314.
- [Cole 1955] COLE, W. F. ; DEMEDIUK, T.: X-ray, thermal and dehydration studies on magnesium oxychlorides. *Austr. J. Chem.* **8**(2) (1955), S. 234 – 251.
- [Dani 1980] DANILOV, V. P.; LEPESHKOV, I. N.; LITVINOV, S. D.: Solubility and solid phases in the magnesium sulfate-magnesium hydroxide-water system at 25°. *Zh. Neorg. Khim.* **25**(5) (1980), S. 1432 – 1434.
- [D'Ans 1941] D'ANS, J.; KATZ, W.: Magnesiumhydroxyd-Löslichkeiten,  $\text{p}_\text{H}$ -Zahlen und Pufferung im System  $\text{H}_2\text{O}$ - $\text{MgCl}_2$ - $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . *Kali Steinsalz* **35** (1941), S. 37 – 41.
- [D'Ans 1942] D'Ans, J.; Sypiana, G.: Löslichkeiten im System  $\text{KCl}$ - $\text{MgCl}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NaCl}$ - $\text{MgCl}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$  bei Temperaturen bis etwa 200°C. *Kali Steinsalz* **36** (1942), S. 89 – 95.
- [D'Ans 1955] D'ANS, J.; BUSSE, W.; FREUD, H. E.: Über basische Magnesiumchloride. *Kali Steinsalz* **8** (1955), S. 3 – 7.
- [Dely 1936] DELYON, M. L.: Solution of magnesium oxide in solutions of magnesium sulfate. *Bull. Soc. Chim. France, Memoires* **3** (1936), S. 1632 – 1638.
- [Dely 1936b] DELYON, M. L.: Formation of magnesium oxysulfate. *Bull. Soc. Chim. France, Memoires* **3** (1936), S. 1811 – 1817.
- [Deme 1955] DEMEDIUK, T.; COLE, W. F.; HUEBER, V. H.: Studies on Magnesium and Calcium Oxychlorides. *Austr. J. Chem.* **8**(2) (1955), S. 215 – 233.
- [Deme 1957] DEMEDIUK, T.; COLE, W. F.: A Study on Magnesium Oxysulphates. *Austr. J. Chem.* **10** (1957), S. 287 – 294.
- [deWo 1949] DE WOLFF, P. M.; WALTER-LÉVY, L.: Structures and formulas of some constituents of Sorel cement. *C. R. Acad. Sci.* **229** (1949), S. 1232 – 1234 (in Französisch).
- [deWo 1953] DE WOLFF, P. M.; WALTER-LÉVY, L.: The Crystal Structure of  $\text{Mg}_2(\text{OH})_3(\text{Cl}, \text{Br}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . *Acta Cryst.* **6** (1953), S. 40 – 44.
- [deWo 1954] DE WOLFF, P. M.; KORTLANDT, D.: Crystal structure determination from an x-ray powder diffraction pattern of  $\beta$ - $\text{Mg}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ . *Appl. Sci. Res.* **B3** (1954), S. 400 – 408.
- [Diet 1959] DIETZEL, H.; SEROWY, F.: Die Lösegleichgewichte des Systems  $\text{MgCl}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$  zwischen 20° und 200°C. *Freiberg. Forschungsh.* **A132** (1959), S. 5 – 19.
- [Dinn 2010] DINNEBIER, R. E.; FREYER, D.; BETTE, S.; OESTREICH, M.:  $9\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , a High Temperature Phase of the Magnesia Binder System. *Inorg. Chem.* **49**(21) (2010), S. 9770 – 9776.
- [Dinn 2012] DINNEBIER, R. E.; OESTREICH, M.; BETTE, S.; FREYER, D.:  $2\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and  $2\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , Two High Temperature Phases of the Magnesia Cement System. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **638**(3-4) (2012), S. 628 – 633.

- [Dinn 2013] DINNEBIER, R. E.; PANNACH, M.; FREYER, D.:  $3\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ : A Metastable Phase in the System  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ . *Z. Anorg. Allg. Chem.* **639**(10) (2013), S. 1827 – 1833.
- [Eina 1977] EINAGA, H.: Hydrolysis of Magnesium(II) in  $1.0 \text{ mol dm}^{-3}$  Aqueous  $(\text{Na,H})\text{NO}_2$  Solution. *J. Chem. Soc., Dalton Transactions: Inorganic Chemistry* **9** (1977), S. 912-914.
- [Erik 1990] ERIKSSON, G.; HACK, K.: ChemSage – A Computer Program for the Calculation of Complex Chemical Equilibria. *Metall. Transactions B* **21**(6) (1990), S. 1013 – 1023.
- [Erik 1997] ERIKSSON, G.; HACK, K.; PETERSEN, S.: *ChemApp – A programmable thermodynamic calculation interface (Werkstoffwoche '96, Symposium 8: Simulation, Modellierung, Informationssysteme)*, DGM Informationsgesellschaft mbH, Deutschland (1997).
- [Feit 1926] FEITKNECHT, W.: Über das Verhalten von schwer löslichen Metalloxyden in den Lösungen ihrer Salze. Zur Kenntnis der Magnesiumoxyd-Zemente I. *Helv. Chim. Acta* **9** (1926), S. 1018 – 1049.
- [Feit 1927] FEITKNECHT, W.: Über das Verhalten von schwer löslichen Metalloxyden in den Lösungen ihrer Salze. Zur Kenntnis der Magnesiumoxyd-Zemente II. *Helv. Chim. Acta* **10** (1927), S. 140 – 167.
- [Feit 1930] FEITKNECHT, W.: Röntgenographische Untersuchungen der basischen Chloride des Magnesiums. Zur Kenntnis der Magnesiumoxyd-Zemente III. *Helv. Chim. Acta* **13** (1930), S. 1380 – 1390.
- [Feit 1944] FEITKNECHT, W.; HELD, F.: Über die Hydroxychloride des Magnesiums. *Helv. Chim. Acta* **27** (1944), S. 1480 – 1495.
- [Feit 1949] FEITKNECHT, W.; STUDER, H.: Elektronenmikroskopische Untersuchungen über die Größe und Form der Teilchen kolloider Metallhydroxyde. *Koll. Z.* **115**(1-3) (1949), S. 13 – 22.
- [Find 1958] Findlay, A.: Die Phasenregel und ihre Anwendungen. 9. Auflage. Weinheim/Bergstraße: Verlag Chemie GmbH, 1958.
- [Flee 1997] FLEET, M. E.; KNIPE, S. W.: Structure of Magnesium Sulfate [ $2\text{MgSO}_4 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2$ ] and Solid Solution in Magnesium Hydroxide Sulfate Hydrate and Caminite. *Acta Cryst* **B53** (1997), S. 358 – 363.
- [Frey 2004] FREYER, D.; VOIGT, W.: The measurement of sulfate mineral solubilities in the Na-K- Ca-Cl- $\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  system at temperatures of 100, 150 and 200°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**(2) (2004), S. 307 – 318.
- [Frey 2015] FREYER, D.; GRUNER, M.; POPP, T.: *Zusammenhang von Chemismus und mechanischen Eigenschaften des MgO-Baustoffs*. E15 1. Aufl. Freiberg: Freiberg. Forschungsh (2015), Technische Universität Bergakademie Freiberg.
- [Fröh 1929] FRÖHLICH, W.: Neuere Forschungsergebnisse über das System  $\text{MgSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ . *Z. Angew. Chemie* **42** (1929), S. 660 – 662.
- [Gams 2003] GAMSJÄGER, H.; KÖNIGSBERGER, E.: Solubility of Sparingly Soluble Ionic Solids in Liquids. In: Hefter, G. T. (Hrsg.); Tomkins, P. T. G. (Hrsg.) "The Experimental Determination of Solubilities", Wiley, Chichester (2003), S. 315 – 358.
- [Gams 2008] GAMSJÄGER, H.; LORIMER, J. W.; SCHARLIN, P.; SHAW, D. G.: Glossary of terms related to solubility. *Pure Appl. Chem.* **80** (2008), S. 233 – 276.
- [Gjal 1925] GJALDBAEK, J. K.: Untersuchungen über die Löslichkeit des Magnesiumhydroxyds. I. Von der Existenz verschiedener Modifikationen von Magnesiumhydroxyd. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **144** (1925), S. 145 – 168.

- [Gjal 1925a] GJALDBAEK, J. K.: Untersuchungen über die Löslichkeit des Magnesiumhydroxyds. II. Die Löslichkeitsprodukte und die Dissoziationskonstante der Magnesiumhydroxyde. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **144** (1925), S. 269 – 288.
- [Gmel 1939] Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie Bd. 27, Magnesium Teil B. *Verlag Chemie GmbH*, 8. Auflage (1939), Weinheim.
- [Hama 1996] HAMADA, E.; ISHIZAWA, N.; MARUMO, F.; OHSUMI, K.; SHIMIZUGAWA, Y.; REIZEN, K.; MATSUNAMI, T.: Structure of  $Mg_6SO_2(OH)_{14}$  Determined by Micro Single-Crystal X-ray Diffraction. *Acta Cryst. Sect.* **B52** (1996), S. 266 – 269.
- [Harv 1980] HARVIE, C. E.; WEARE, J. H.: The prediction of mineral solubilities in natural waters: The Na-K-Mg-Ca-Cl-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O systems from zero to high concentration at 25°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* **44** (1980), S. 9813 – 997.
- [Harv 1984] HARVIE, C. E.; MØLLER, N.; WEARE, J. H.: The prediction of mineral solubilities in natural waters: The Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO<sub>4</sub>-OH-HCO<sub>3</sub>-CO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system to high ionic strengths at 25°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* **46** (1984), S. 723 – 751.
- [Hawt 1987] HAWTHORNE, F. C.; GROAT, L. A.; RAUDSEPP, M.; ERCIT, T. S.: Kieserite,  $Mg(SO_4)(H_2O)$ , a titanate-group mineral. *Neues Jahrb. Mineral. Abh.* **157** (1987), S. 121 – 132.
- [Haym 1986] HAYMON, R.; KASTNER, M.: Caminite: A new magnesium-hydroxide-sulfate-hydrate mineral found in a submarine hydrothermal deposit, East Pacific Rise, 21°N. *Amer. Mineral.* **71** (1986), S. 819 – 825.
- [Hoch 1983] HOHELLA, M. F.; KEEFER, K. D.; DEJONG, B. H. W. S.: The crystal chemistry of a naturally occurring magnesium hydroxide sulfate hydrate, a precipitate of heated seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta* **47** (1983), S. 2053 – 2058.
- [Iwan 1994] IWANAGA, H.; OHYAMA, T.; REIZEN, K.; MATSUNAMI, T.: Growth Mechanism and Properties of Sector-Like Magnesium Hydroxide Sulfate Hydrate. *J. Ceram. Soc. Jpn.* **102**(5) (1994), S. 436 – 441 (in Japanisch).
- [Jäne 1906] JÄNECKE, E.: Über eine neue Darstellungsform der wässrigen Lösungen zweier und dreier gleichioniger Salze, reziproker Salzpaare und der van't Hoff'schen Untersuchungen über ozeanische Salzablagerungen. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **51** (1906), 132 – 157.
- [Jäne 1907] JÄNECKE, E.: Über eine neue Darstellungsform der van't Hoff'schen Untersuchung über ozeanische Salzablagerungen (III, Schluss). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **53** (1907), S. 319 – 326.
- [Jäne 1911] JÄNECKE, E.: Über die Bildung von Konversionssalpeter vom Standpunkt der Phasenlehre. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **71** (1911), S. 1 – 18.
- [Kahl 1972] KAHLE, K.: Beitrag zum Bildungsmechanismus des Magnesiumsulfatzementes. *Silikattechnik* **23**(5) (1972), S. 148 – 151.
- [Kazi 2010] KAZIMIROV, V. YU.; SMIRNOV, M. B.; BOURGEOIS, L.; GUERLOU-DEMOURGUES, L.; SERVANT, L.; BALAGUROV, A. M.; NATKANIEC, I.; KHASANOVA, N. R.; ANTIPOV, E. V.: Atomic structure and lattice dynamics of Ni and Mg hydroxides. *Solid State Ionics* **181** (2010), S. 1764 – 1770.
- [Keef 1981] KEEFER, K. D.; HOHELLA, M. F.; DEJONG, B. H. W. S.: The Structure of the Magnesium Hydroxide Sulfate Hydrate  $MgSO_4 \cdot 1/3Mg(OH)_2 \cdot 1/3H_2O$ . *Acta Cryst.* **B37** (1983), S. 1003 – 1006.
- [Keit 1923] KEITEL, H.: Die Systeme KCl-MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O und NaCl-MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O. *Kali* **17** (1923), S. 261 – 265.

- [Kies 1953] KIESSEWETTER, F.: Die Lösbarkeit von aktivem Magnesiumoxyd in Lösungen von Magnesiumsulfat. *Radex Rundsch.* **3** (1953), S. 117 – 125.
- [Krie 1910] KRIEGER, A.: Über Magnesiaement. *Chemiker Zeitung* **29** (1910), 246 – 247.
- [Kron 1995] KRON, I.; MARSHALL, S. L.; MAY, P. M.; HEFTER, G.; KÖNIGSBERGER, E.: The Ionic Product of Water in Highly Concentrated Aqueous Electrolyte Solutions. *Monatshfte Chemie* **126** (1995), 819 - 837.
- [Kurn 1924] KURNAKOV, N. S.; ŽEMČUŽNY, S. F.: Die Gleichgewichte des reziproken Systems Natriumchlorid-Magnesiumsulfat mit Berücksichtigung der natürlichen Salzsolen. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **140** (1924), S. 149 – 182.
- [Lamb 1982] LAMBERT, I.; LEFEVRE, A.; MONTEL, J.: -, *Presented at the Eight International CODATA Conference: Data for Science and Technology*, Jachranka, Poland 1982; zusammengefasst in: Lambert, I. (Hrsg.); Clever, H. L. (Hrsg.): *IUPAC-NIST Solubility Data Series Vol. 52 – Alkaline earth hydroxides in water and aqueous solutions*. 1. Aufl. Oxford: Pergamon Press 1992,
- [Lamb 1992] LAMBERT, I. (Hrsg.); CLEVER, H. L. (Hrsg.): *IUPAC-NIST Solubility Data Series Vol. 52 – Alkaline earth hydroxides in water and aqueous solutions*. 1. Aufl. Oxford: Pergamon Press 1992, S. 49 – 73.
- [Litv 1983] LITVINOV, S. D.; DANILOV, V. P.; LEPESHKOV, I. N.: Solubility and solid phases in the system  $MgSO_4$ - $Mg(OH)_2$ - $H_2O$  bei 50°C. *Zh. Neorg. Khim.* **28**(10) (1983), S. 3201 – 3202 (in Russisch).
- [Litv 1984] LITVINOV, S. D.; LEPESHKOV, I. N.; DANILOV, V. P.; KRASNOBEAVA, O. N.: Behavior during heating of magnesium hydroxide sulfates. *Zh. Neorg. Khim.* **29**(1) (1984), S. 61 – 64 (in Russisch).
- [Löwe 1894] Löwenherz, R.: Über gesättigte Lösungen von Magnesiumchlorid und Kaliumsulfat oder von Magnesiumsulfat und Kaliumchlorid. *Z. Phys. Chem.* **13** (1894), 459 – 491.
- [Luck 2001] LUCKAS, M.; KRISSMANN, J.: *Thermodynamik der Elektrolytlösungen: Eine einheitliche Darstellung der Berechnung komplexer Gleichgewichte*. Berlin: Springer, 2001.
- [Luke 1932] LUKENS, H. S.: The composition of magnesium oxychloride. *J. Am. Ceram. Soc.* **54** (1932), S. 2372 – 2380.
- [Ma 2000] MA, P. H.; WIE, Z. Q.; XU, G.; BAO, J.; WEN, X.: Dehydration and desulfuration of magnesium oxysulfate whisker. *J. Mater. Sci. Letter* **19** (2000), S. 257 – 258.
- [Maed 1928] MAEDA, T.; YAMANE, S.: The equilibrium in the system: Magnesium oxide-magnesium chloride-water at 25° and 50°, and the constitution of magnesia cements. *Rikagaku Kenkyusho Iho* **7** (1928), S. 340 – 356 (in Japanisch).
- [Matk 1977] MATKOVIĆ, B.; POPOVIĆ, S.; ROGIĆ, V.; ŽUNIĆ, T.: Reaction Products in Magnesium Oxychloride Cement Pastes. System  $MgO$ - $MgCl_2$ - $H_2O$ . *J. Am. Ceram. Soc.* **60**(11-12) (1977), S. 504 – 507.
- [Mazu 1982] MAŽURANIĆ, C.; BILINSKI, H.; MATKOVIĆ, B.: Reaction Products in the System  $MgCl_2$ - $NaOH$ - $H_2O$ . *J. Am. Ceram. Soc.* **65**(10) (1982), S. 523 – 526.
- [McGe 1977] MC GEE, K. A.; HOSTETLER, P. B.: Activity-product constants of brucite from 10° to 90°C. *J. Research U.S. Geol. Survey* **5** (1977), S. 227 – 233.
- [Naka 1959] NAKAYAMA, M.: A New Basic Triple Salt Containing Magnesium Hydroxide Part II. The Quaternary system  $KCl$ - $MgCl_2$ - $Mg(OH)_2$ - $H_2O$  at 100°. *Bull. Agr. Chem. Soc. Japan* **23**(1) (1959), S. 46 – 48.

- [Naka 1960] NAKAYAMA, M.: A New Basic Triple Salt Containing Magnesium Hydroxide Part IV. The Quinary System  $\text{KCl-K}_2\text{SO}_4\text{-MgCl}_2\text{-MgSO}_4\text{-Mg(OH)}_2\text{-H}_2\text{O}$  at  $50^\circ$ . *Bull. Agr. Soc. Japan* **24**(4) (1960), S. 362 – 371.
- [Newm 1955] NEWMAN, E. S.: A Study of the System Magnesium Oxide-Magnesium Chloride-Water and the Heat of Formation of Magnesium Oxychloride. *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **54**(6) (1955), S. 347 – 355.
- [Newm 1964] NEWMAN, E. S.: Preparation and Heat of Formation of a Magnesium Oxysulfate. *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **68A**(6) (1964), S. 645 – 650.
- [Oest 2009] OESTREICH, M.: *Untersuchungen zur Phasenbildung in basischen  $\text{MgCl}_2$ -Lösungen*. Freiberg, Technische Universität Bergakademie Freiberg, Institut für Anorganische Chemie, Diplomarbeit, 2009.
- [Palm 1997] PALMER, D. A.; WESOŁOWSKI, D. J.: Potentiometric Measurements of the First Hydrolysis Quotient of Magnesium(II) to  $250^\circ\text{C}$  and 5 Molal Ionic Strength (NaCl). *J. Solution Chem.* **26** (1997), S. 217 – 232.
- [Pitz 1973a] PITZER, K. S.: Thermodynamics of Electrolytes. I. Theoretical Basis and General Equations. *J. Phys. Chem.* **77**(2) (1973), S. 268 – 277.
- [Pitz 1973b] PITZER, K. S.; MAYORGA, G.: Thermodynamics of Electrolytes. II. Activity and Osmotic Coefficients for Strong Electrolytes with One or Both Ions Univalent. *J. Phys. Chem.* **77**(19) (1973), S. 2300 – 2308.
- [Pitz 1991] PITZER, K. S. (Hrsg.): *Activity Coefficients in Electrolyte Solutions*. 2. Aufl. Boca Raton: CRC Press, 1991.
- [Pogg 1845] Poggiale, M.: Mémoire sur les sels haloides doubles. *C. R. Acad. Sci.* **20** (1845), S. 1180 – 1185 (in Französisch).
- [Reed 2013] REED, D. T.; SWANSON, J. S.; LUCCHINI, J. F.; RICHMANN, M. K.; BORKOWSKI, M.: *Re-assessment of the WIPP Actinide Colloid Model (III. ABC-Salt Workshop)*, Santa Fe (2013).
- [Remy 1924] REMY, H.; KUHLMANN, A.: Löslichkeitsbestimmungen an schwer löslichen Stoffen. I. Die Wasserlöslichkeit des Magnesiumoxyds. *Z. Analyt. Chem.* **65** (1924), S. 1 – 24.
- [Robi 1909] ROBINSON, W. O.; WAGGAMAN, W. H.: Basic magnesium chlorides. *J. Phys. Chem.* **13** (1909), S. 673 – 678.
- [Robs 1927] ROBSON, H. L.: The system  $\text{MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  from  $68$  to  $240^\circ$ . *J. Am. Chem. Soc.* **49** (1927), S. 2772 – 2783.
- [Rode 1947] RODE, T. V.: *Vapour pressure and solubility of the aqueous reversible system  $2\text{NaCl} + \text{MgSO}_4 \leftrightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{MgCl}_2$* . Moskva: Izv. Sekt. Fiz.-Khim. Anal. **15** (1947), Institut Obshchei i Neorganicheskoi Khimii, Akademiya Nauk SSSR.
- [Schm 2012] SCHMIDT, H.; HENNINGS, E.; VOIGT, W.: Magnesium chloride tetrahydrate,  $\text{MgCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . *Acta Cryst.* **C68**(1) (2012), S. 4 – 6.
- [Schr 1893] SCHREINEMAKERS, F. A. H.: Graphical deductions from the solution isotherms of a double salt and its components. *Z. Phys. Chem.* **11** (1893), 75 – 109.
- [Schr 1909] SCHREINEMAKERS, F. A. H.: Gleichgewichte im System: Kupfersulfat-Kupferchlorid-Ammoniumsulfat-Ammoniumchlorid und Wasser. *Z. Phys. Chem.* **69** (1909), 557 – 568.
- [Schr 1929] SCHRÖDER, W.: Über das reziproke Salzpaar  $\text{MgSO}_4\text{-Na}_2(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ . III. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **184** (1929), S. 63 – 76.

- [Seat 1921] SEATON, M. Y.: Plastic Calcinated Magnesite and Oxychloride Cements. *Chem. Metall. Eng.* **25**(6) (1921), S. 233 – 236.
- [Sore 1867] SOREL, S.; DUMAS, M.: Sur un nouveau ciment magnésien. *C. R. Acad. Sci.* **65** (1867), S. 102 – 104 (in Französisch).
- [Sorr 1976] SORRELL, C. A.; ARMSTRONG, C. R.: Reactions and Equilibria in Magnesium Oxychloride Cements. *J. Am. Ceram. Soc.* **59**(1-2) (1976), S. 51 – 59.
- [Stei 2018] STEIGER, M.; VOIGT, W.: Solid-Liquid Equilibria for Solar Evaporation of Brines and Solubility Determination: A Critical Discussion. *J. Sol. Chem.* (2018), online: <https://doi.org/10.1007/s10953-018-0794-0>.
- [Sugi 1958] SUGI, J.; NAKAYAMA, M.: The New Basic Triple Salt Containing Magnesium Hydroxide Part I. The Quaternary System  $K_2SO_4$ - $MgSO_4$ - $Mg(OH)_2$ - $H_2O$  at 100°. *Bull. Agr. Chem. Soc. Japan* **22**(4) (1958), S. 208 – 212.
- [Sugi 2007a] SUGIMOTO, K.; DINNEBIER, R. E.; HANSON, J. C.: Structures of three dehydration products of bischofite from in situ synchrotron powder diffraction data ( $MgCl_2 \cdot nH_2O$ ;  $n = 1, 2, 4$ ). *Acta Cryst.* **B63** (2007), S. 235 – 242.
- [Sugi 2007b] SUGIMOTO, K.; DINNEBIER, R. E.; SCHLECHT, T.: Structure determination of  $Mg_3(OH)_5Cl \cdot 4H_2O$  (F5 phase) from laboratory powder diffraction data and its impact on the analysis of problematic magnesite floors. *Acta Cryst.* **B63** (2007), S. 805 – 811.
- [Take 1921] TAKEGAMI, S.: A Study of the Reciprocal Salt Pairs:  $Na_2Cl_2 + MgSO_4 \leftrightarrow Na_2SO_4 + MgCl_2$ . *Memoirs of the College of Science, Kyoto Imperial University* **4** (1921), S. 317 – 342.
- [Tao 2002] TAO, Y.; SHIYANG, G.; LIXIA, Z.; SHUOING, X.; KAIBEI, Y.: Crystal growth and crystal structure of magnesium oxysulfate  $2MgSO_4 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 2H_2O$ . *J. Mol. Struct.* **616** (1-3) (2002), S. 247 – 252.
- [THEREDA] *THEREDA, Thermodynamic Reference Database* (2011), GRS 265, ISBN 978-3-939355-41-0.
- [Thug 1892] THUGUTT, S. J.: Mineralchemische Studien. *Z. Anorg. Ch.* **2** (1892), S. 113 – 156.
- [Ting 1934] TING, H. H.; MCCABE, W. L.: Solubility of Magnesium Sulfate Heptahydrate. *J. Ind. Eng. Chem.*, **11** (1934), S. 1207 – 1208.
- [Trav 1929] TRAVERS, A.: The solubility of magnesium hydroxide at elevated temperatures. *C. R. Acad. Sci.* **188** (1929), S. 499 – 501 (in Französisch).
- [Tsir 1998] TSIRELSON, V. G.; AVILOV, A. S.; ABRAMOV, YU. A.; BELOKONEVA, E. L.; KITANEH, R.; FEIL, D.: X-ray and Electron Diffraction Study of MgO. *Acta Cryst.* **B54** (1998), S. 8 – 17.
- [Urwo 1980] URWONGSE, L.; SORRELL, C. A.: Phase Relations in Magnesium Oxysulfate Cements. *J. Am. Ceram. Soc.* **63**(9-10) (1980), S. 523 – 526.
- [Van't 1898] VAN'T HOFF, J. H.; MEYERHOFER, W.: Ueber Anwendungen der Gleichgewichtslehre auf die Bildung oceanischer Salzablagerungen, mit besonderer Berücksichtigung des Stassfurter Salzlagers. *Z. Phys. Chem.* **27** (1898), S. 75 – 93.
- [Ved 1976] VED, E. I.; JAROV, E. F.; HOANG, W. F.: Über den Mechanismus der Bildung der Oxychloride des Magnesiums beim Abbinden der Magnesita-Zemente. *Zh. Prikl. Khim.* **49** (1976), S. 2154 – 2158.
- [Voig 2015] VOIGT, W.: What we know and still not know about oceanic salts. *Pure Appl. Chem.* **87** (2015), S. 1099 – 1126.

- [Walt 1936] WALTER-LÉVY, L.: Basic magnesium sulfates. *C. R. Acad. Sci.* **202** (1936), S. 1857 – 1859 (in Französisch).
- [Walt 1937] WALTER-LÉVY, L.: Basic magnesium carbonates. *Ann. Chim. Appl.* **7** (1937), S. 121 – 124 (in Französisch).
- [Walt 1951] WALTER-LÉVY, L.; BIANCO, Y.: Action of magnesia on magnesium chloride solutions at 100°. *C. R. Acad. Sci.* **232** (1951), S. 730 – 732 (in Französisch).
- [Walt 1949] WALTER-LÉVY, L.; DE WOLFF, P. M.: The study of Sorel cement. *C. R. Acad. Sci.* **229** (1949), S. 1077 – 1079 (in Französisch).
- [Wehn 1953] WEHNER, G.: Über die basischen Chloride des Magnesiums. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **272** (1953), S. 201 – 210.
- [Xian 2004] XIANG, L.; LIU, F.; LI, J.; JIN, Y.: Hydrothermal formation and characterization of magnesium oxysulfate whiskers. *Mater. Chem. Phys.* **87** (2004), S. 424 – 429.
- [Xion 2008] XIONG, Y.: Thermodynamic Properties of Brucite Determined by Solubility Studies and Their Significance to Nuclear Waste Isolation. *Aquat. Geochem.* **14** (2008), S. 223 – 238.
- [Xion 2010] XIONG, Y.; DENG, H.; NEMER, M.; JOHNSEN, S.: Experimental determination of the solubility constant for magnesium chloride hydroxide hydrate ( $\text{Mg}_3\text{Cl}(\text{OH})_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , phase 5) at room temperature, and its importance to nuclear waste isolation in geological repositories in salt formations. *Geochim. Cosmochim. Acta* **74** (2010), S. 4605 – 4611.
- [Yamn 1989] YAMNOVA, N. A.; PUSHCHAROVSKII, D. Y.; APOLLONOV, V. N.: Crystal structure of the new natural magnesium sulfate  $\text{Mg}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2$ . *Vestnik Moskovskogo Universiteta, Seriya 4 5* (1989), S. 73 – 75 (in Russisch).
- [Zalk 1964] ZALKIN, A.; RUBEN, H.; TEMPLETON, D. H.: The Crystal Structure and Hydrogen Bonding of Magnesium Sulfate Hexahydrate. *Acta Cryst.* **17** (1964), S. 235 – 240.

## Anhang A – Pulverdiffraktogramme

### System $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$

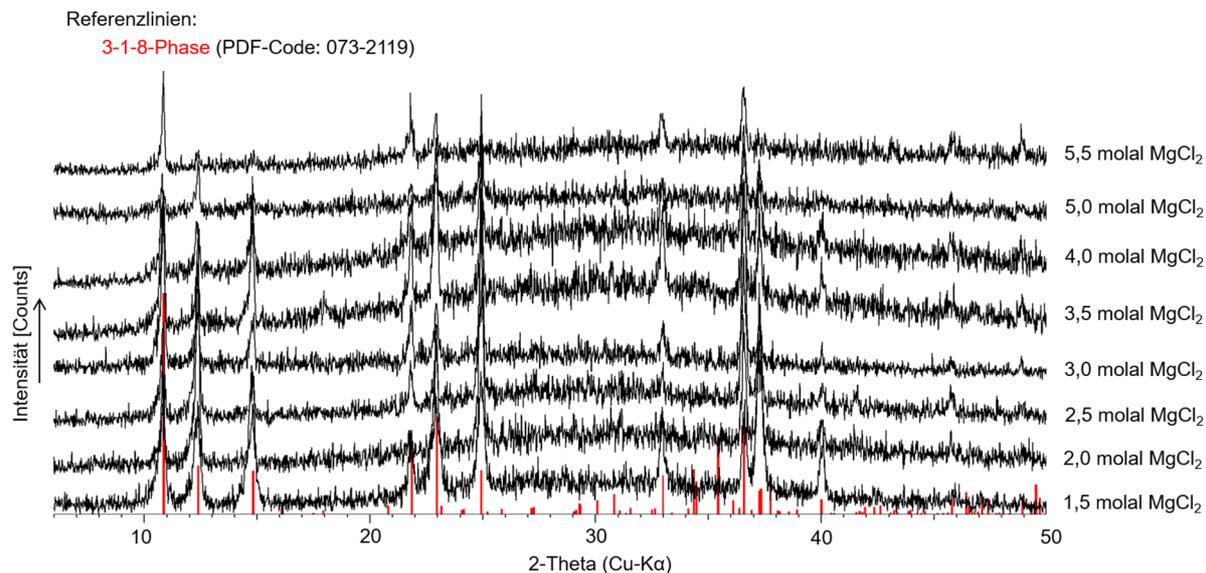


Abbildung A-1: Pulverdiffraktogramme der Bodenkörper aus Übersättigungsansätzen in (1,5 bis 5,5) molalen  $\text{MgCl}_2$ -Lösungen nach 31 bis 68 Tagen Reaktionszeit bei 25 °C; Messung erfolgte am D5000, Schrittweite 0,02°, Zählrate 1 s.

### System $\text{Na}^+, \text{Mg}^{2+} / \text{Cl}^-, \text{OH}^- // \text{H}_2\text{O}$ bei 25 °C

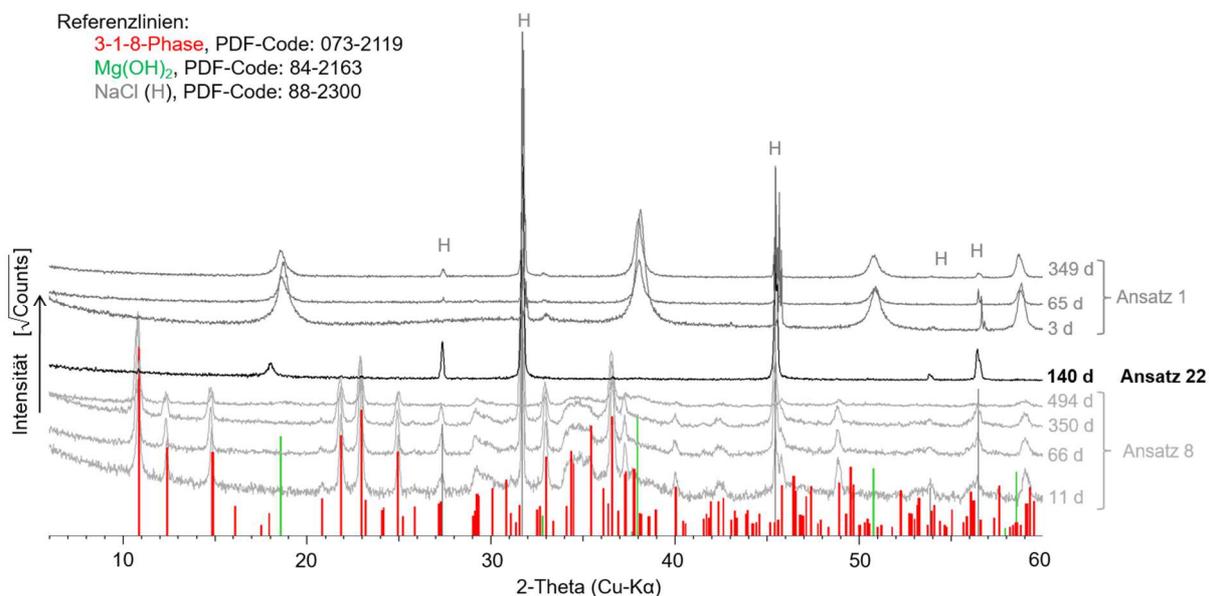


Abbildung A-2: Zeitabhängige Entwicklung des Phasenbestandes in  $\text{NaCl}$ -gesättigter 0,20 molaler  $\text{MgCl}_2$ -Lösung: Ansatz 1: Suspensionsansatz Vorgabe  $\text{MgO}$  nach 3 d bis 349 d; Ansatz 8: Suspensionsansatz Vorgabe 3-1-8-Phase (über Abbindereaktion präpariert) nach 11 d bis 494 d; Ansatz 22: Phasenbestand nach 140 d, nach erneuter Vorlage des 494 d alten Festphasengemisches aus wenig  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  und 3-1-8-Phase von Ansatz 8; Messungen erfolgten am D8 Discover, Schrittweite 0,023°, Zählrate 0,2 s.

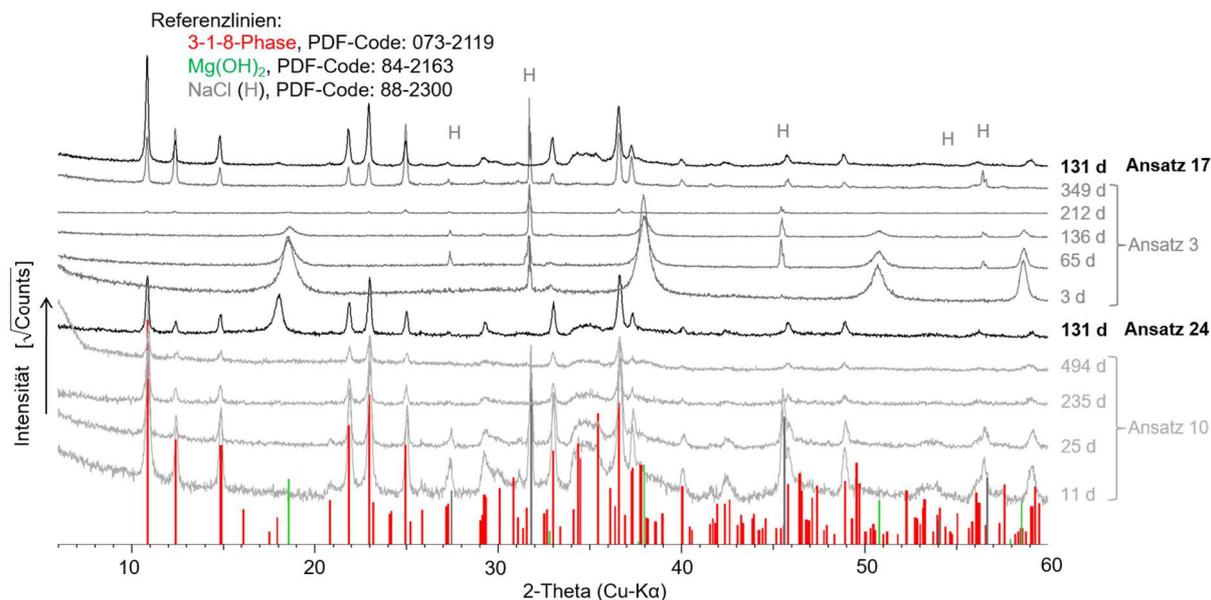


Abbildung A-3: Zeitabhängige Entwicklung des Phasenbestandes in NaCl-gesättigter 1,0 molaler MgCl<sub>2</sub>-Lösung: Ansatz 3: Suspensionsansatz Vorgabe MgO nach 3 d bis 349 d; Ansatz 17: Phasenbestand nach 131 d, nach erneuter Vorlage der 535 d alten 3-1-8-Phase von Ansatz 3; Ansatz 10: Suspensionsansatz Vorgabe 3-1-8-Phase (über Abbindereaktion präpariert) nach 11 bis 494 d; Ansatz 24: Phasenbestand nach 131 d, nach erneuter Vorlage des 494 d alten Festphasengemisches aus wenig Mg(OH)<sub>2</sub> und 3-1-8-Phase von Ansatz 10; Messungen erfolgten am D8 Discover, Schrittweite 0,023°, Zählrate 0,2 s.

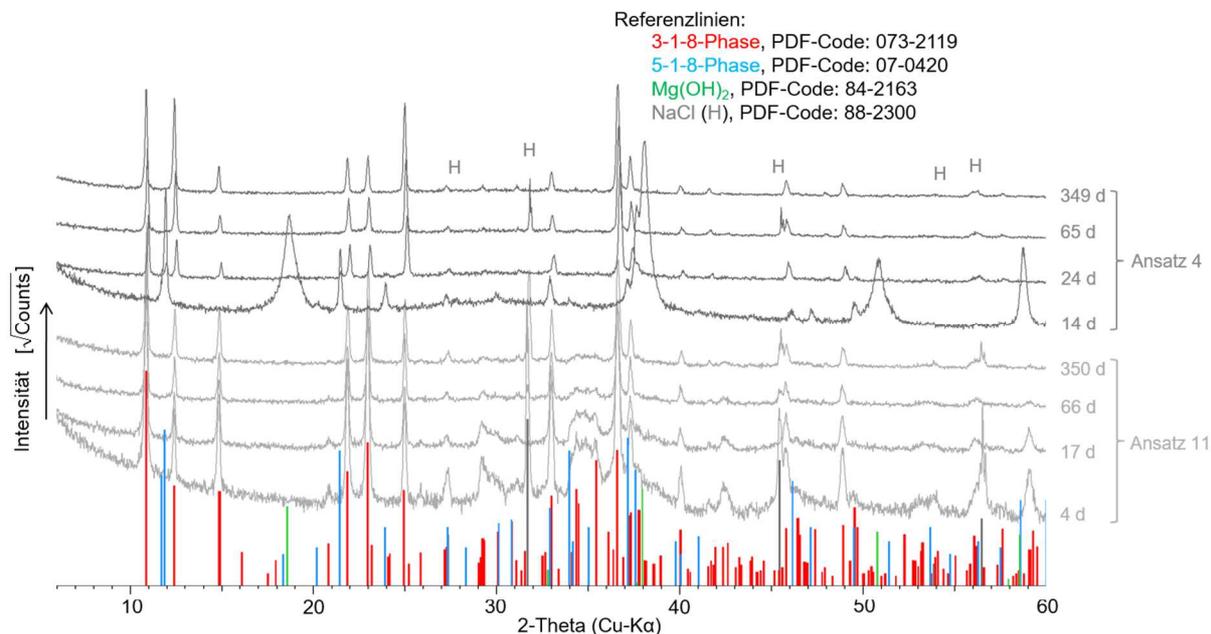


Abbildung A-4: Zeitabhängige Entwicklung des Phasenbestandes in NaCl-gesättigter 2,0 molaler MgCl<sub>2</sub>-Lösung: Ansatz 4: Suspensionsansatz Vorgabe MgO nach 14 d bis 349 d; Ansatz 11: Suspensionsansatz Vorgabe 3-1-8-Phase (über Abbindereaktion präpariert) nach 4 d bis 350 d; Messungen erfolgten am D8 Discover, Schrittweite 0,023°, Zählrate 0,2 s.

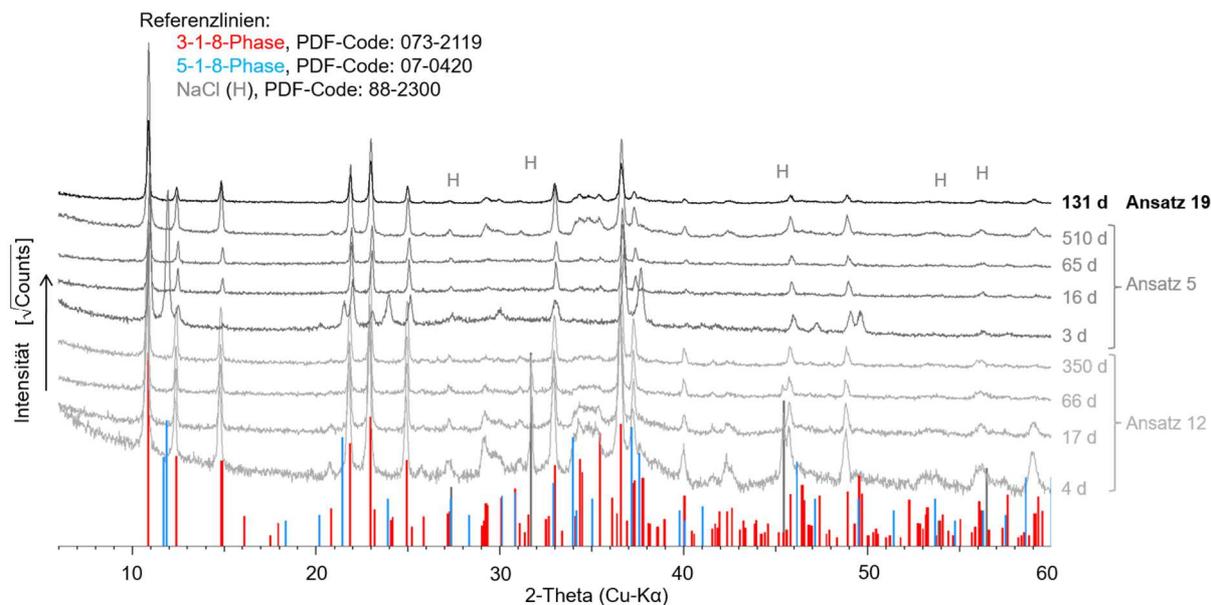


Abbildung A-5: Zeitabhängige Entwicklung des Phasenbestandes in NaCl-gesättigter 3,0 molaler  $\text{MgCl}_2$ -Lösung: Ansatz 5: Suspensionsansatz Vorgabe MgO nach 3 d bis 510 d; Ansatz 19: Phasenbestand nach 131 d, nach erneuter Vorlage der 535 d alten 3-1-8-Phase von Ansatz 5; Ansatz 12: Suspensionsansatz Vorgabe 3-1-8-Phase (über Abbindereaktion präpariert) nach 4 d bis 350 d; Messungen erfolgten am D8 Discover, Schrittweite  $0,023^\circ$ , Zählrate  $0,2 \text{ s}$ .

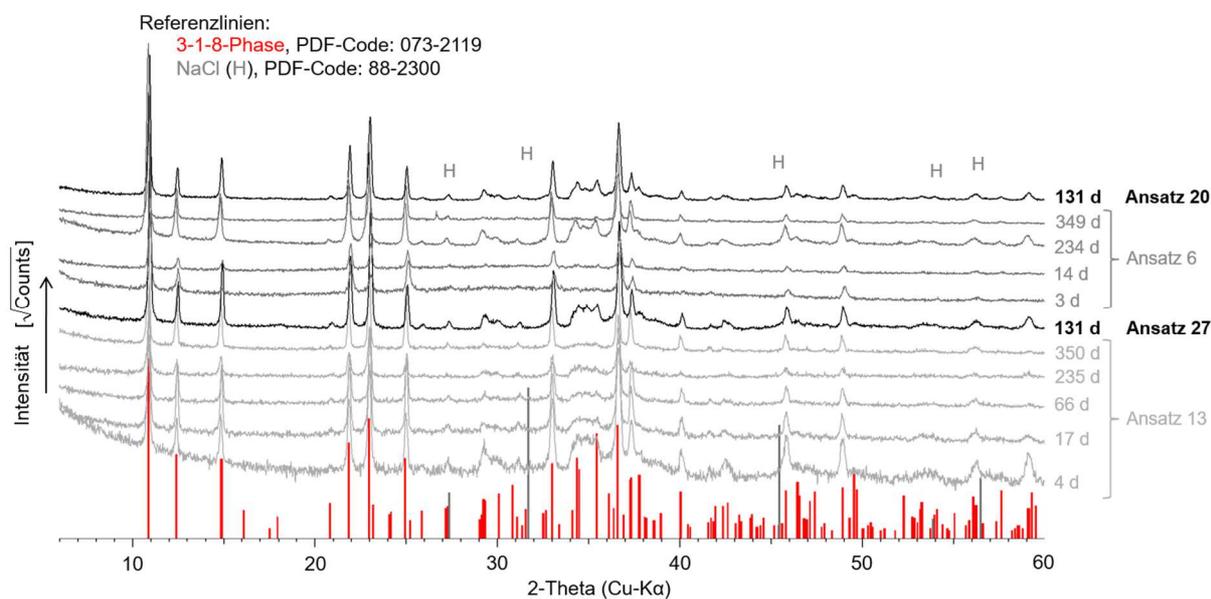


Abbildung A-6: Zeitabhängige Entwicklung des Phasenbestandes in NaCl-gesättigter 4,0 molaler  $\text{MgCl}_2$ -Lösung: Ansatz 6: Suspensionsansatz Vorgabe MgO nach 3 d bis 349 d; Ansatz 20: Phasenbestand nach 131 d, nach erneuter Vorlage der 535 d alten 3-1-8-Phase von Ansatz 6; Ansatz 13: Suspensionsansatz Vorgabe 3-1-8-Phase (über Abbindereaktion präpariert) nach 4 d bis 350 d; Ansatz 27: Phasenbestand nach 131 d, nach erneuter Vorlage der 536 d alten 3-1-8-Phase von Ansatz 13; Messungen erfolgten am D8 Discover, Schrittweite  $0,023^\circ$ , Zählrate  $0,2 \text{ s}$ .

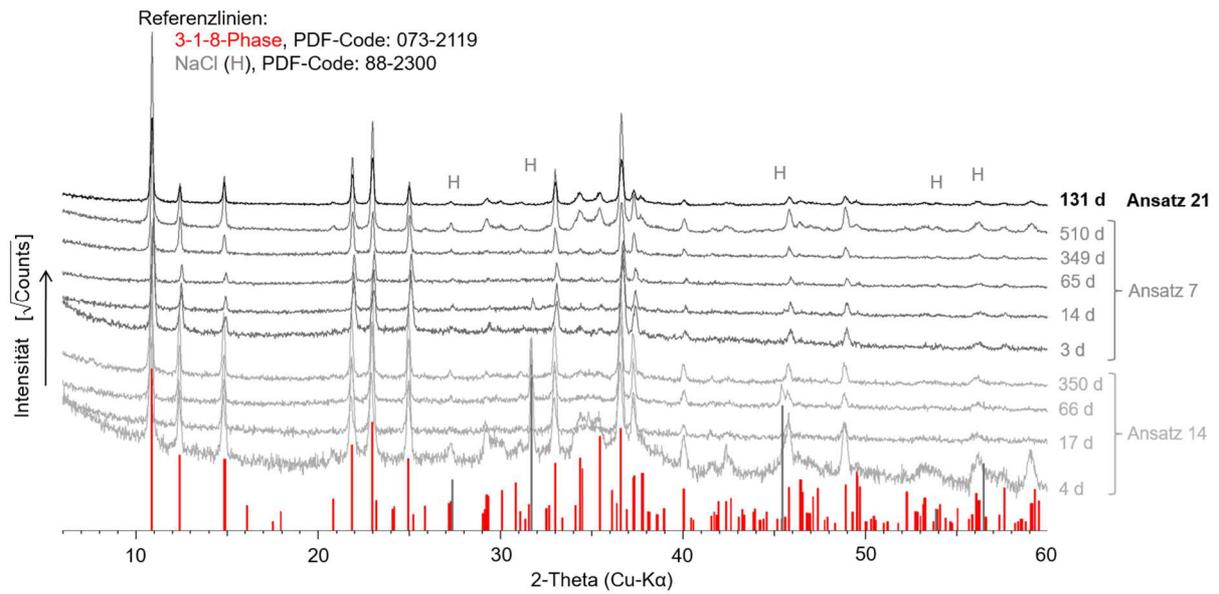


Abbildung A-7: Zeitabhängige Entwicklung des Phasenbestandes in NaCl-gesättigter 5,5 molaler  $\text{MgCl}_2$ -Lösung: **Ansatz 7**: Suspensionsansatz Vorgabe MgO nach 3 d bis 510 d; **Ansatz 21**: Phasenbestand nach 131 d, nach erneuter Vorlage der 535 d alten 3-1-8-Phase von Ansatz 7; **Ansatz 14**: Suspensionsansatz Vorgabe 3-1-8-Phase (über Abbindereaktion präpariert) nach 4 d bis 350 d; Messungen erfolgten am D8 Discover, Schrittweite  $0,023^\circ$ , Zählrate 0,2 s.

## Anhang B – Thermodynamische Modellierung

### Temperaturfunktionen

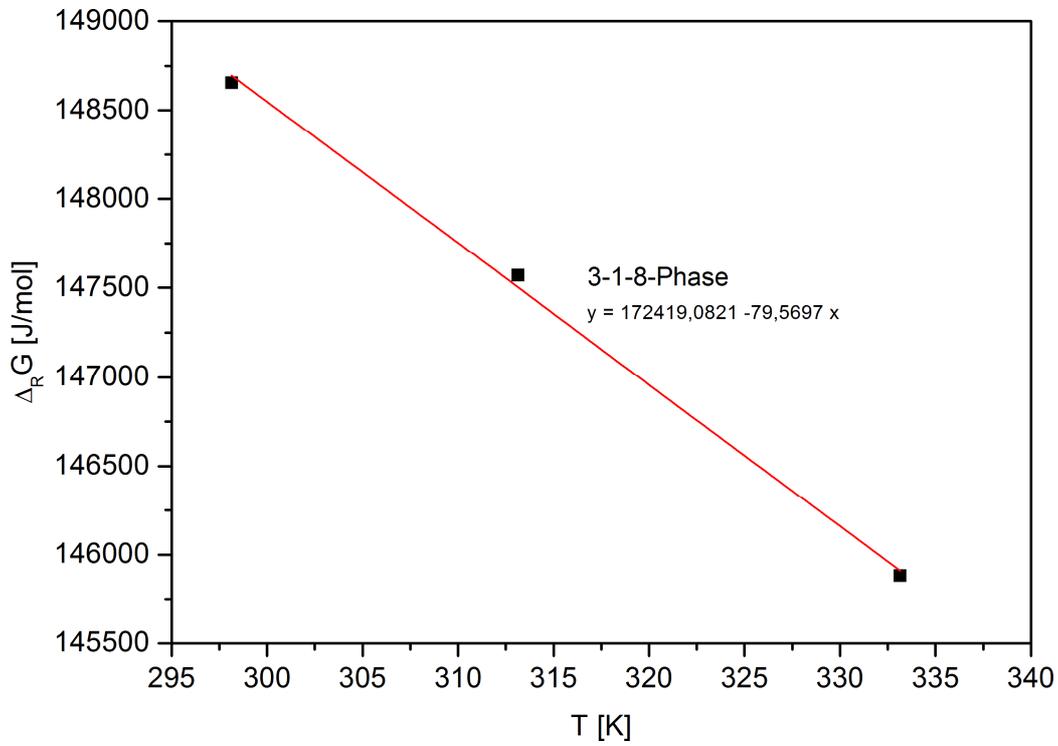


Abbildung B-1: Temperaturfunktionen für die molare GIBBS-Standardreaktionsenthalpie zur Bildung der 3-1-8-Phase.

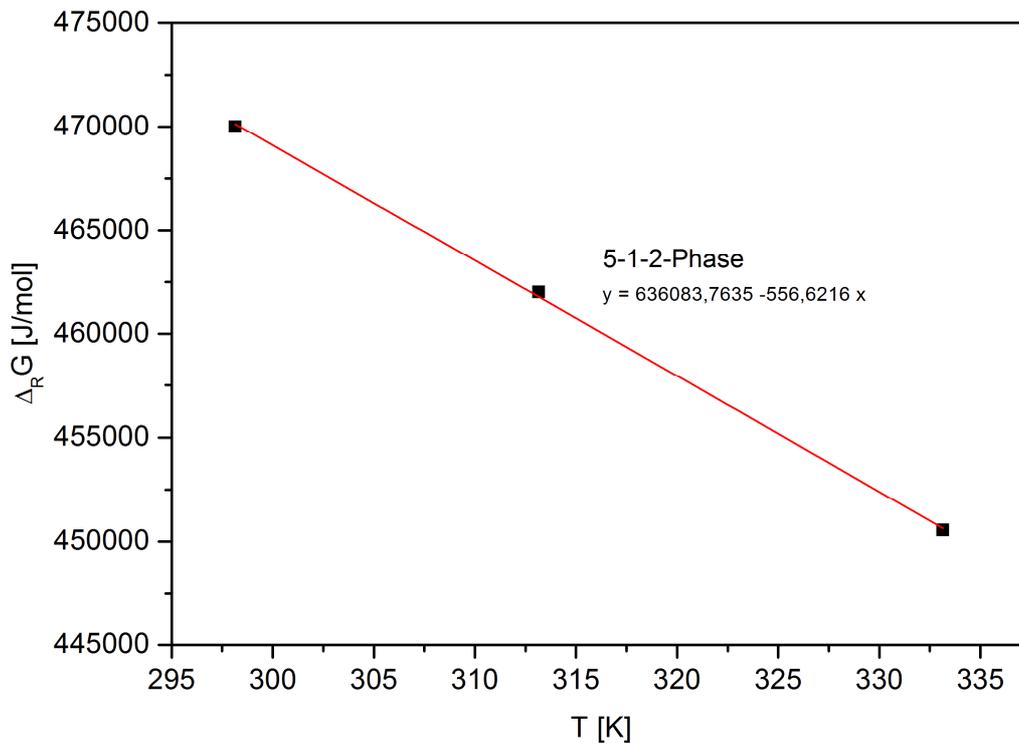


Abbildung B- 2: Temperaturfunktionen für die molare GIBBS-Standardreaktionsenthalpie zur Bildung der 5-1-2-Phase.

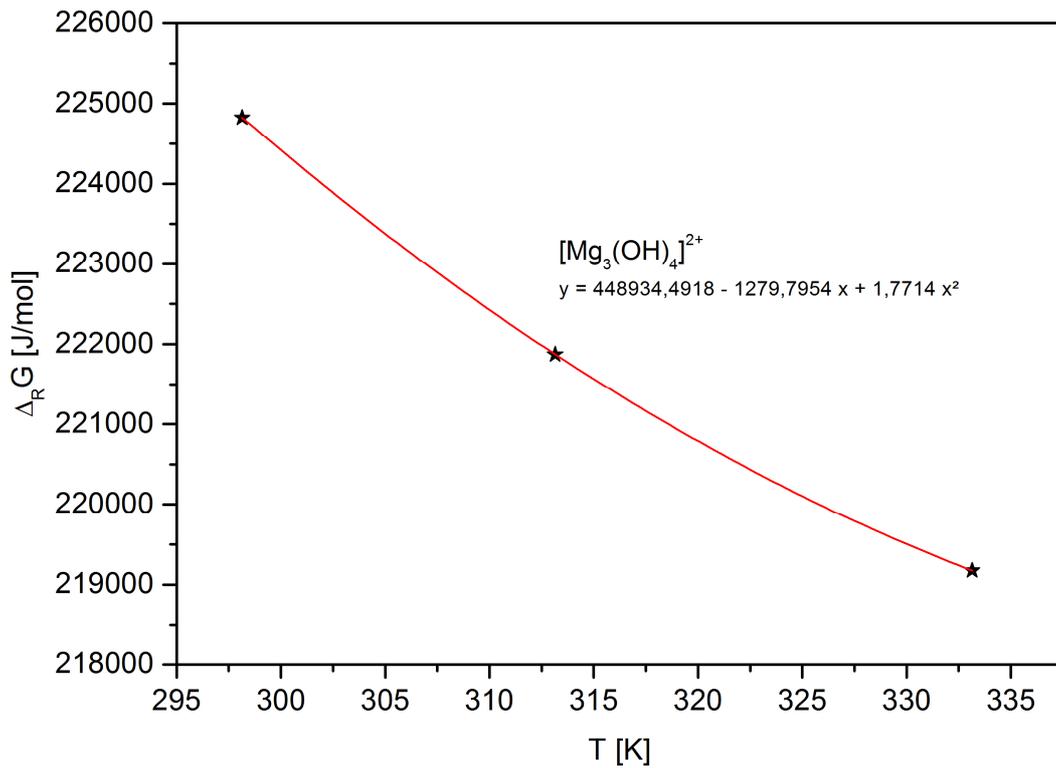


Abbildung B-3: Temperaturfunktionen für die molare GIBBS-Standardreaktionsenthalpie zur Bildung der ionischen Lösungsspezies  $[\text{Mg}_3(\text{OH})_4]^{2+}$ .

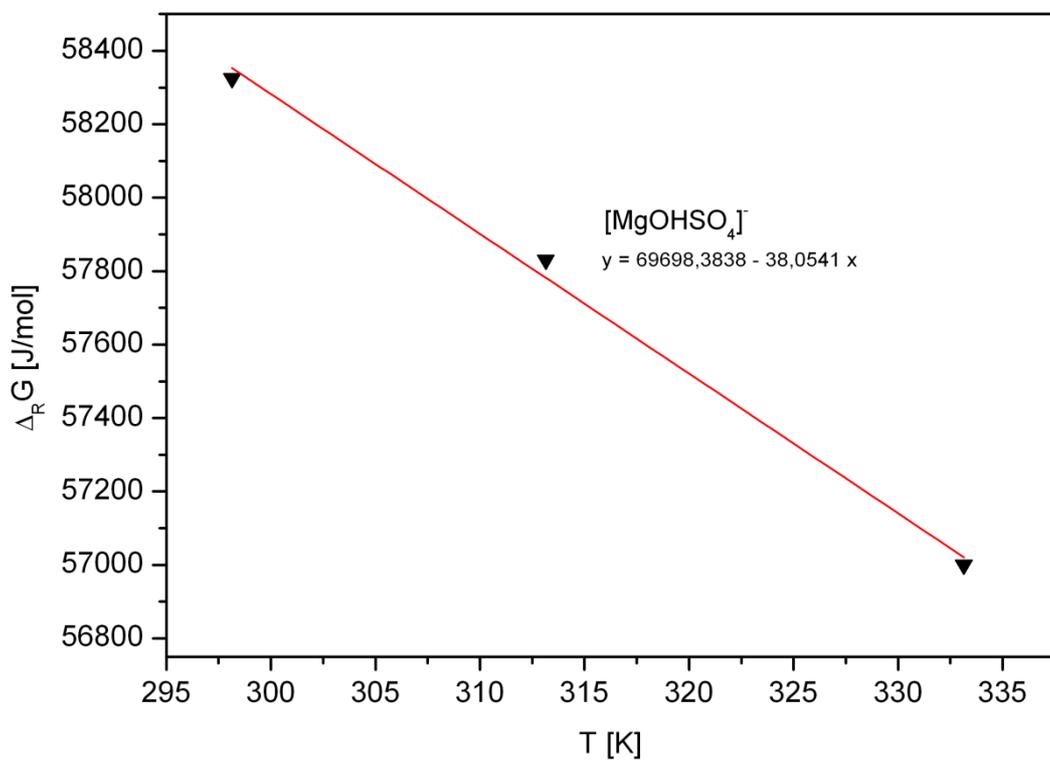


Abbildung B-4: Temperaturfunktionen für die molare GIBBS-Standardreaktionsenthalpie zur Bildung der ionischen Lösungsspezies  $[\text{MgOHSO}_4]^-$ .

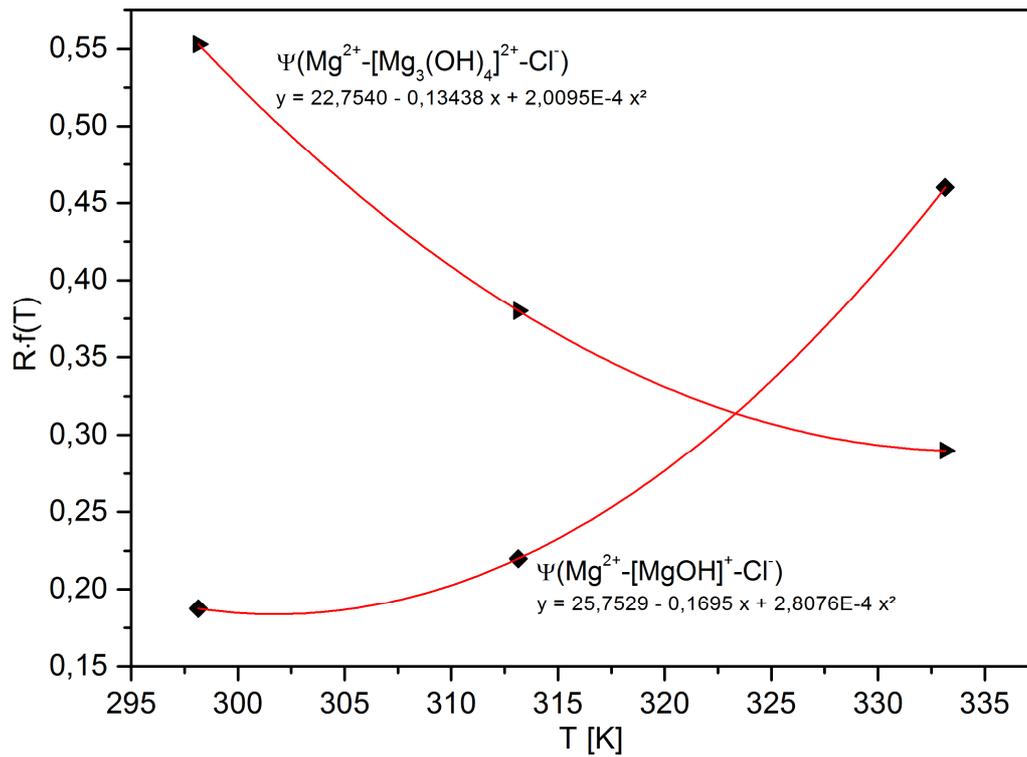


Abbildung B-5: Temperaturfunktionen der molaren GIBBS-Standardreaktionsenthalpien für die Mischungsparameter  $\psi(\text{Mg}^{2+}-[\text{MgOH}]^+-\text{Cl}^-)$  und  $\psi(\text{Mg}^{2+}-[\text{Mg}_3(\text{OH})_4]^{2+}-\text{Cl}^-)$ .

**Angepasster „THEREDA“-Datensatz**

Der angepasste „THEREDA“-Datensatz kann für die thermodynamischen Rechenprogramme ChemSage [Erik 1990] sowie ChemApp [Erik 1997] angewandt werden.

erweiterter dat-File von Release 01 (ozean6-4.dat 15.09.2017)

```

9 2 3 16 44
H          O          S
Cl         Na         K
Mg         Ca         EA
      1.0079      15.9994      32.0660      35.4527      22.9898
      39.0983      24.3050      40.08      9.105E-05
6 1 2 3 4 5 6
6 1 2 3 4 5 6
GAS
IDMX
H2O(gas)
1 1 2.0 1.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
393.15      1000000      0.0      0.0      0.0      0.0
H2
1 1 2.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
393.15 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
O2
1 1 0.0 2.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
393.15 228570      0.0      0.0      0.0      0.0      0.0
AQ
PITZ
Water
1 1 0.0 2.0 1.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
393.15000 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
Na+
1 1 1.0 0.0 0.0 0.0 0.0 1.0 0.0 0.0 0.0 -1.0
393.15000 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
K+
1 1 1.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 1.0 0.0 0.0 -1.0
393.15000 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
Mg++
1 1 2.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 1.0 0.0 -2.0
393.15000 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
Ca++
1 1 2.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 1.0 -2.0
393.15000 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
Cl-
1 1 -1.0 0.0 0.0 0.0 1.0 0.0 0.0 0.0 0.0 1.0
393.15000 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
SO4--
1 1 -2.0 0.0 4.0 1.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 2.0
393.15000 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
KMgSO4+
1 1 1.0 0.0 4.0 1.0 0.0 0.0 1.0 1.0 0.0 -1.0
393.15      103945.0      -300.0 0.0 0.0 0.0 0.0
CaSO4
1 1 0.0 0.0 4.0 1.0 0.0 0.0 0.0 0.0 1.0 0.0
393.15000 0.0 215.4333318 0.0 -0.666666662 0.0 0.0
KCaSO4+
1 1 1.0 0.0 4.0 1.0 0.0 0.0 1.0 0.0 1.0 -1.0
393.15      15957.55      -77.0 0.0 0.0 0.0 0.0
H+
1 1 1.0 1.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 -1.0
393.15 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
OH-
1 1 -1.0 1.0 1.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 1.0
393.15      977916.173      -24698.7262 4264.428838 -8.43137921 0.003231957 -34104000
HSO4-
1 1 -1.0 1.0 4.0 1.0 0.0 0.0 0.0 0.0 1.0
393.15      -253892.5093 10767.94618 -1961.905733 4.74380171 -2.13970003E-03 0.0

```

Anhang B – Thermodynamische Modellierung

MgOH+											
1	1	1.0	1.0	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0	0.0	-1.0
393.15		444044.0813		-5495.03903		798.7412063		0.0		-5.2773E-04	-24391000
Mg3OH4++											
1	1	2.0	4.0	4.0	0.0	0.0	0.0	0.0	3.0	0.0	-2.0
333.15		448934.4918		-1279.7954		0.0		1.7714	0.0	0.0	0.0
MgOHSO4-											
1	1	-1.0	1.0	5.0	1.0	0.0	0.0	0.0	1.0	0.0	1.0
333.15		69698.3838		-38.0541		0.0		0.0	0.0	0.0	0.0
2		Na_Cl									
2	6	1	224778.0	-5087.42		850.381		-1.42471		4.54172e-04	-1.1104e+07
2		Na_Cl									
2	6	0	82571.1	-1861.03		311.53		-0.52816		1.66369e-04	-4.22923e+06
2		Na_Cl									
2	6	3	-38537.7	896.854		-150.625		0.258947		-8.2356e-05	1.84286e+06
2		K_Cl									
3	6	1	932830.0988	-23314.14764		3977.00521		-7.542773794		2.693308535E-03	-411.2901952E+05
2		K_Cl									
3	6	0	-6306.35145	222.3067381		-39.12957641		8.374350981E-02		-3.12616732E-5	0.0
2		K_Cl									
3	6	3	758.8653484	-27.48169723		4.875981385		-1.079274371E-02		4.121560931E-06	0.0
2		Na_SO4									
2	7	1	-419312.4028	14159.515		-2420.409141		3.51043031		0.0	0.0
2		Na_SO4									
2	7	0	8747.189463	-369.1643775		65.31312068		-0.10779428		0.0	0.0
2		Na_SO4									
2	7	3	-4109.70399	150.0358097		-25.94360524		3.89258009E-02		0.0	0.0
2		K_SO4									
3	7	1	212990.8162	-10996.50866		2100.294764		-6.665845		3.480600734E-03	0.0
2		K_SO4									
3	7	0	-117355.1785	5026.884995		-923.3773094		2.419510434		-1.048491569E-03	0.0
2		K_SO4									
3	7	3	80534.97454	-3479.546362		640.1343861		-1.688076566		7.368732616E-4	0.0
2		Mg_Cl									
4	6	1	10304.06086	-61.22107409		0.0		0.1363130914		0.0	0.0
2		Mg_Cl									
4	6	0	-79.77685923	4.328368653		0.0		-3.794120129E-03		0.0	0.0
2		Mg_Cl									
4	6	3	104.1659627	-0.377033669		0.0		2.37501501E-04		0.0	0.0
2		Mg_SO4									
4	7	1	463762.4063	-15568.52771		2834.768382		-7.67385031		3.910719612E-03	-151.2879977E+05
2		Mg_SO4									
4	7	0	1.37541777E+06	-32487.3681		5474.784781		-9.643573242		3.18202065E-03	-6.442233728E+07
2		Mg_SO4									
4	7	2	0.0	110733.5603		-26548.94269		182.2978715		-0.1589567928	0.0
2		Mg_SO4									
4	7	3	20686.48065	-609.6949603		105.6388087		-0.2017445094		5.770110456E-05	-564154.7992
2		Ca_Cl									
5	6	1	0.00000000	28.92330328		0.00000000		-1.28183105E-01		2.64323090E-04	0.00000000
2		Ca_Cl									
5	6	0	4353540.26569181	-108709.06367816		18529.34545144		-34.89752841		1.22657171E-02	-190997689.13
2		Ca_Cl									
5	6	3	-411152.17903892	10286.76934817		-1753.97415216		3.30970274		-1.16560190E-03	18003064.9626
2		Ca_SO4									
5	7	1	-667136.20291773	29847.34558715		-5532.60311880		15.29914142		-6.99796121E-03	0.0
2		Ca_SO4									
5	7	0	459602.03790195	-20546.03771929		3807.36264828		-10.40304429		4.66892175E-03	0.0
2		Ca_SO4									
5	7	2	0.0	-1894.96318705		0.0		4.83402219		0.0	0.0
2		Na_K									
2	3	0	0.0	-0.100139233		0.0		1.229022136E-06		0.0	0.0
2		Na_Mg									
2	4	0	0.0	-0.5266691695		0.0		3.718521447E-03		0.0	0.0
2		Na_Ca									
2	5	0	18850.73178607	-673.92308831		116.52582186		-1.76878643E-01		0.0	0.0
2		K_Mg									
3	4	0	-8718.562984	48.87818416		0.0		-6.58594017E-02		0.0	0.0
2		K_Ca									
3	5	0	0.0	9.61144640E-01		0.0		0.0		0.0	0.0

Anhang B – Thermodynamische Modellierung

2	Mg_Ca								
4 5 0	-39790.10449	1873.778491	-351.3962239	1.02510899	-4.94907874E-04			0.0	
2	Cl_SO4								
6 7 0	5109.448232	-33.38270419	0.0	5.504551014E-02	0.0	0.0			
3	Na_K_Cl								
2 3 6	0.0	-6.570064094E-02	0.0	1.701650879E-04	0.0	0.0			
3	Na_K_SO4								
2 3 7	0.0	-96.06403359E-2	0.0	2.943137132E-03	0.0	0.0			
3	Na_Mg_Cl								
2 4 6	0.0	-22.25240083	5.145620861	-3.058524633E-02	2.198077928E-05			0.0	
3	Na_Mg_SO4								
2 4 7	-612.6483932		3.864677796	0.0	-6.488549446E-03	0.0	0.0		
3	Na_Ca_Cl								
2 5 6	-51450.0	2513.95057784	-475.27102623	1.44550005	-7.25236282E-04			0.0	
3	Na_Ca_SO4								
2 5 7	4500.0	-243.33790822	46.93976949	-1.57506177E-01		8.49743837E-05		0.0	
3	K_Mg_Cl								
3 4 6	2761.342776	-20.01663713	0.0	4.470965223E-02	-3.102649728E-05			0.0	
3	K_Mg_SO4								
3 4 7	42872.031	-1663.238	297.579		-6611.095189E-04		2.3252540E-04	0.0	
3	K_Ca_Cl								
3 5 6	-225.12943034	3.95997393E-01		0.0	0.0	0.0	0.0		
3	Mg_Ca_Cl								
4 5 6	-10.36895728	-136.4449485	32.41061225	-0.213386922	1.72571929E-04			0.0	
3	Mg_Ca_SO4								
4 5 7	-21402.09270337		451.11021748	-66.59422184	0.0	0.0	0.0		
3	Na_Cl_SO4								
2 6 7	-1067.000255		7.161815273	0.0	-1.197866417E-02	0.0	0.0		
3	K_Cl_SO4								
3 6 7	-1715.943332	10.71210795	0.0	-1.662520818E-02	0.0	0.0			
3	Mg_Cl_SO4								
4 6 7	-5570.481712	48.51524303	0.0	-1.369747251E-1		1.234512135E-04		0.0	
3	Ca_Cl_SO4								
5 6 7	0.0	-0.149	0.0	0.0	0.0	0.0			
2	H_Cl								
11 6 0	82323.71014	-2375.014552	416.2838608	-9.06515734E-01	3.56127760E-04	-2918606.961			
2	H_Cl								
11 6 1	1577997.903	-38153.64351	6456.079938	-11.61031537	3.88438624E-03	-71498555.55			
2	H_SO4								
11 7 0	151460.0118	-4701.61305	844.5212879	-2.190248658	1.08381511E-03	-5395166.552			
2	H_SO4								
11 7 3	103446.5201	-3223.801809	576.7854315	-1.41865176	6.23601342E-04	-3684995.51			
2	H_HSO4								
11 13 0	-31421.38551	981.5277874	-175.194738	4.32479632E-01	-1.99529100E-04	1119306.608			
2	H_HSO4								
11 13 1	0.0	1.683634098	0.0	1.33096679E-02	-2.23204225E-05	0.0			
2	Na_HSO4								
2 13 0	-3724.12090	217.94920	-41.57771143	1.26022654E-01	-5.91577888E-05	-88.48203581			
2	Na_HSO4								
2 13 1	2348.165811	-182.2380863	26.21716929	1.55873743E-01	-2.39773213E-04	60.24207448			
2	Na_HSO4								
2 13 3	788.4632305	-45.76269309	8.802450024	-2.77607656E-02	1.34267763E-05	15.48643475			
2	K_HSO4								
3 13 0	0.0	-0.00249432	0.0	0.0	0.0	0.0			
2	K_HSO4								
3 13 1	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0			
2	K_HSO4								
3 13 3	59.2455794	-6.25314218E-01	0.0	1.90113745E-03		-1.52710585E-06		0.0	
2	Ca_HSO4								
5 13 0	8215.34514	-350.7889169	63.3919644	-0.11894779	0.0	0.0			
2	Ca_HSO4								
5 13 1	0.0	763.7975301	-158.5419865	5.33834641E-01	0.0	0.0			
2	Mg_HSO4								
4 13 0	-1921426.52	34662.80567	-5437.975078	5.074146063	0.0	111698143.9			
2	Mg_HSO4								
4 13 1	0.0	14.3755976	0.0	0.0	0.0	0.0			
2	Mg_HSO4								
4 13 3	-465546.4332		9120.208002	-1453.474228	1.492970971	0.0	24652196.0		
2	Na_H								

Anhang B – Thermodynamische Modellierung

2	11	0	-33.70912472	0.400224837	0.0	0.0	0.0	0.0		
2			K_H							
3	11	0	-464.5756746	1.686050104	0.0	0.0	0.0	0.0		
2			Mg_H							
4	11	0	0.0	4.29476037	0.0	-2.60324339E-02	4.84610743E-05	0.0		
2			Ca_H							
5	11	0	0.0	0.805355509	0.0	0.0	0.0	0.0		
2			SO4_HSO4							
7	13	0	1006551.788	-23650.78492	3979.722278	-6.934101861	2.24847537E-03	-47426102.7		
3			Na_H_Cl							
2	11	6	29.87438126	-1.21077066E-01	0.0	0.0	0.0	0.0		
3			K_H_Cl							
3	11	6	362.8583701	-6.678879905	9.30124803E-01	1.76645877E-04	0.0	0.0		
3			Mg_H_Cl							
4	11	6	-11285.19897	509.2180132	-94.03060506	0.243370171	-9.29021136E-05	-280.0628235		
3			Ca_H_Cl							
5	11	6	164.7642848	-1.732784557	1.42727418E-01	8.98660926E-04	0.0	0.0		
3			Na_H_SO4							
2	11	7	20.61154834	3.95934953E-02	0.0	0.0	0.0	0.0		
3			K_H_SO4							
3	11	7	-336.456254	1.079849844	0.0	0.0	0.0	0.0		
3			Na_H_HSO4							
2	11	13	0.0	-1.21663867E-01	0.0	0.0	0.0	0.0		
3			K_H_HSO4							
3	11	13	0.0	-320.5760285	74.09732564	-4.38014648E-01	3.24179287E-04	0.0		
3			Mg_H_HSO4							
4	11	13	0.0	-0.14799632	0.0	0.0	0.0	0.0		
3			Na_SO4_HSO4							
2	7	13	165.4352228	-0.859549906	0.0	1.16779766E-03	0.0	0.0		
3			Ca_SO4_HSO4							
5	7	13	-14603.32777	375.081841	-60.56490494	0.0582144301	0.0	0.0		
3			Ca_Cl_HSO4							
5	6	13	0.0	1463.118165	-338.9851976	1.999208081	-1.43797548E-03	0.0		
2			Na_OH							
2	12	0	-822.207645	6.222996945	0.0	-0.00871236196	0.0	0.0		
2			Na_OH							
2	12	1	-1713.718216	9.995937427	0.0	-0.010773978	0.0	0.0		
2			Na_OH							
2	12	3	143.8413181	-0.757713735	0.0	0.000983328910	0.0	0.0		
2			K_OH							
3	12	0	1222.309715	-4.910867417	0.0	0.00655081571	0.0	0.0		
2			K_OH							
3	12	1	-17885.57679	105.2405327	0.0	-0.142437219	0.0	0.0		
2			K_OH							
3	12	3	-185.546254	1.138480548	0.0	-0.00168131319	0.0	0.0		
2			Ca_OH							
5	12	0	3451.955543	-13.14569452	0.0	0.002195642807	0.0	0.0		
2			Ca_OH							
5	12	1	0.0	-1.91482935	0.0	0.0	0.0	0.0		
2			Ca_OH							
5	12	2	0.0	-47.558940	0.0	0.0	0.0	0.0		
2			MgOH_Cl							
6	14	0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0		
2			MgOH_Cl							
6	14	1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0		
2			OH_Cl							
6	12	0	-410.4149072	0.918633378	0.0	0.0	0.0	0.0		
2			OH_SO4							
7	12	0	0.0	-2.791611549	1.20819317	-0.0188929876	1.62452221E-05	0.0		
3			Na_K_OH							
2	3	12	-1530.074333	9.078568211	0.0	-0.01334063637	0.0	0.0		
3			Na_Ca_OH							
2	5	12	0.0	42293.592656413	-9944.2321478677	62.6721238585	-0.0485856009	0.0		
3			Na_Cl_OH							
2	6	12	0.0	-30.04380409	6.887838988	-0.03934112759	2.80526865E-05	0.0		
3			K_Cl_OH							
3	6	12	-14.1687446	-0.029432043165	0.0	0.000168114056	0.0	0.0		
3			Ca_Cl_OH							
5	6	12	816.4666715	-6.820313253	0.0	0.012635402059	0.0	0.0		



## Anhang B – Thermodynamische Modellierung

393.15000 0.00000000 96.35534705 0.00000000 -0.2022853024 -4.318969955E-04 0.00000000  
 labiles Salz  
 1 1 4.0 14.0 3.0 0.0 4.0 0.0 0.0 1.0 0.0  
 393.1500 -127642.36742584 3041.37890500 -477.51957489 0.0 0.0 0.0  
 langbeinit  
 1 1 0.0 12.0 3.0 0.0 0.0 2.0 2.0 0.0 0.0  
 393.15000 121025243.65 -2978817.11627 506347.42326 -941.62365 0.32892 -5383692863.79  
 leonit  
 1 1 8.0 12.0 2.0 0.0 0.0 2.0 1.0 0.0 0.0  
 393.15000 79692.25190 -1064.981273 0.00000000 3.827752933 -4721.709514E-6 0.00000000  
 loeweit  
 1 1 30.0 67.0 13.0 0.0 12.0 0.0 7.0 0.0 0.0  
 393.15000 -424299.6294 3324.129485 0.00000000 -7.084941358 0.00000000 0.00000000  
 mirabilit  
 1 1 20.0 14.0 1.0 0.0 2.0 0.0 0.0 0.0 0.0  
 393.15000 0.00000000 -538.4421493 0.00000000 2.545201591 -2.743898333E-03 0.00000000  
 nona  
 1 1 0.0 40.0 10.0 3.0 21.0 0.0 1.0 0.0 0.0  
 393.15000 -3.057443503E+6 26617.00896 0.00000000 -75.45150039 6.914886934E-02 0.00000000  
 pentasalz  
 1 1 6.0 27.0 6.0 0.0 2.0 0.0 0.0 5.0 0.0  
 393.1500 -453127.21852381 10465.78976630 -1646.48296612 0.0 0.0 0.0  
 polyhalit  
 1 1 4.0 18.0 4.0 0.0 0.0 2.0 1.0 2.0 0.0  
 393.1500 0.0 -683.2503053 0.0 3.003110928 -5.42980206E-03 0.0  
 schoenit  
 1 1 12.0 14.0 2.0 0.0 0.0 2.0 1.0 0.0 0.0  
 393.15000 -29989.90633 17.60475850 0.0 0.0 0.0 0.0  
 sylvin  
 1 1 0.0 0.0 0.0 1.0 0.0 1.0 0.0 0.0 0.0  
 393.15000 -162523.3941 5834.903636 -1043.271639 2.640137947 -1.2970464E-03 0.00000000  
 syngenit  
 1 1 2.0 9.0 2.0 0.0 0.0 2.0 0.0 1.0 0.0  
 393.15 59721312.9236 -2893908.7268 546617.8335 -1662.21848 0.8397009377 0.0  
 tachhydrit  
 1 1 24.0 12.0 0.0 6.0 0.0 0.0 2.0 1.0 0.0  
 393.15000 -480.8749209 -19188.22859 4771.001651 -33.74457936 2.70397131E-02 0.0  
 thenardit  
 1 1 0.0 4.0 1.0 0.0 2.0 0.0 0.0 0.0 0.0  
 393.15000 -74836.78364 1781.886588 -271.6978801 3.90341458E-02 0.00000000 0.00000000  
 vanthoffit  
 1 1 0.0 16.0 4.0 0.0 6.0 0.0 1.0 0.0 0.0  
 393.15000 -56967.8992 612.343794 0.00000000 -1.498240746 0.00000000 0.00000000  
 nasesq  
 1 1 1.0 8.0 2.0 0.0 3.0 0.0 0.0 0.0 0.0  
 393.15000 4712442.126 -220547.4568 41204.58816 -116.3552281 5.23535563E-02 0.0  
 mercallit  
 1 1 1.0 4.0 1.0 0.0 0.0 1.0 0.0 0.0 0.0  
 393.15000 -814526.581 15529.13293 -2368.04618 0.0 2.73729400E-03 37827600  
 ksesq  
 1 1 1.0 8.0 2.0 0.0 0.0 3.0 0.0 0.0 0.0  
 393.15000 -4881800 222927.8282 -41527.8943 116.5563335 -5.35850200E-02 0.0  
 misenit  
 1 1 6.0 28.0 7.0 0.0 0.0 8.0 0.0 0.0 0.0  
 393.15000 -20309.1795 0.0 0.0 -9.83717270E-01 1.77543100E-03 0.0  
 NaHS1  
 1 1 3.0 5.0 1.0 0.0 1.0 0.0 0.0 0.0 0.0  
 298.15000 -4696.485816 -39915.83487 9446.267589 -61.26901723 4.92147102E-02 -179.3661932  
 portlandit  
 1 1 2.0 2.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 1.0 0.0  
 393.15000 0.0 7181.2509495777 -1394.5143267856 4.8035731400 -0.0025896965 0.0  
 OxchlorA  
 1 1 32.0 19.0 0.0 2.0 0.0 0.0 0.0 4.0 0.0  
 393.15000 0.0 200912.75543616 -45011.75314628 232.19009705 -0.13906309 0.0  
 OxchlorB  
 1 1 4.0 3.0 0.0 2.0 0.0 0.0 0.0 2.0 0.0  
 393.15000 0.0 14792.2236859725 -3037.5181297747 12.0591858867 -0.0064205121 0.0  
 brucit  
 1 1 2.0 2.0 0.0 0.0 0.0 0.0 1.0 0.0 0.0

393.15000 127348.8077 -99.3761865 0.0 0.0 0.0 0.0

**Mg318**

1 1 11.0 7.0 0.0 1.0 0.0 0.0 2.0 0.0 0.0

333.15000 172419.0821 -79.5697 0.0 0.0 0.0 0.0

**Mg518**

1 1 13.0 9.0 0.0 1.0 0.0 0.0 3.0 0.0 0.0

298.15000 247544.1687 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0

**Mg214**

1 1 12.0 8.0 0.0 2.0 0.0 0.0 3.0 0.0 0.0

333.15000 209430.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0

**Mg512**

1 1 14.0 16.0 1.0 0.0 0.0 0.0 6.0 0.0 0.0

333.15000 636083.7635 -556.6216 0.0 0.0 0.0 0.0

#####

**Anhang C – cif-Datei der 3-1-8-Phase**

```
data_
_chemical_name_mineral ?3-1-8?
_cell_length_a 7.89562(13)
_cell_length_b 9.83020(16)
_cell_length_c 20.17687(19)
_cell_angle_alpha 90
_cell_angle_beta 96.2147(16)
_cell_angle_gamma 90
_cell_volume 1556.834(39)
_symmetry_space_group_name_H-M C2/c
loop_
_symmetry_equiv_pos_as_xyz
'-x, -y, -z'
'-x, y, -z+1/2'
'-x+1/2, -y+1/2, -z'
'-x+1/2, y+1/2, -z+1/2'
'x, -y, z+1/2'
'x, y, z'
'x+1/2, -y+1/2, z+1/2'
'x+1/2, y+1/2, z'
loop_
_atom_site_label
_atom_site_type_symbol
_atom_site_symmetry_multiplicity
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_occupancy
_atom_site_B_iso_or_equiv
S1 S 4 0.5 0.31983(53) 0.25 1 2.65(21)
O1 O 8 0.3441(10) 0.40703(79) 0.23581(34) 1 2.65(21)
O2 O 8 0.48238(96) 0.23377(81) 0.30894(35) 1 2.65(21)
Mg1 Mg 8 0.03703(82) 0.61837(77) 0.55182(28) 1 0.864(75)
Mg2 Mg 8 0.78616(84) 0.87064(74) 0.55158(27) 1 0.864(75)
O3 O 8 0.8166(15) 0.8545(12) 0.65987(44) 1 0.864(75)
O4 O 8 0.0644(13) 0.6427(13) 0.65678(39) 1 0.864(75)
O5 O 8 0.4394(15) 0.6629(12) 0.45106(47) 1 0.864(75)
O6 O 8 0.4864(13) 0.0970(13) 0.44621(41) 1 0.864(75)
O7 O 8 0.1896(14) 0.9240(11) 0.44567(50) 1 0.864(75)
O8 O 8 0.7815(15) 0.6518(12) 0.55088(46) 1 0.864(75)
O9 O 8 0.2642(13) 0.43642(98) 0.84066(40) 1 0.17(32)
```

## Versicherung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der abgegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Bei der Auswahl und Auswertung des Materials sowie bei der Herstellung des Manuskripts habe ich keinerlei Unterstützung von außenstehenden Personen erhalten.

Die Hilfe eines Promotionsberaters habe ich nicht in Anspruch genommen. Weitere Personen haben von mir keine geldwerten Leistungen für Arbeiten erhalten, die nicht als solche kenntlich gemacht worden sind.

Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Freiberg, den 04.10.2018

.....

Melanie Pannach

## Danksagung

Ein großer Dank geht an Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. Wolfgang Voigt und gleichermaßen an Frau Dr. rer. nat. Daniela Freyer für die sehr lohnende und auch bedeutungsvolle Themenstellung. Beide waren stets am Fortgang der Ergebnisse interessiert und ermöglichten mir eine nicht selbstverständliche, durchgehend finanzielle Unterstützung während der gesamten Zeit. Außerdem war es mir möglich, bei Fachgesprächen und auf nationalen wie internationalen Konferenzen die Ergebnisse meiner Arbeit präsentieren zu dürfen.

Herrn Prof. Dr. H. Geckeis (Institut für Nukleare Entsorgung am KIT) danke ich für die Übernahme der Zweitgutachtertätigkeit.

Den weiteren Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern, wie auch Ehemaligen, der Arbeitsgruppe Salz- und Mineralchemie vom Institut für Anorganische Chemie danke ich für die Zusammenarbeit, die fachlichen Diskussionen sowie die unterschiedlichen Sichtweisen auf Problemstellungen.

Ein ebenso großer Dank geht an Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. R. E. Dinnebier vom Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart. In Zusammenarbeit mit ihm gelang es, die bisher unbekannte Kristallstruktur der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten 3-1-8-Sulfat-Phase aus Pulverdaten zu lösen.

Ohne die Betriebseinheit der Fakultät 2 (mechanische und elektrische Werkstatt) wären die umfangreichen und teilweise langzeitlichen Löslichkeitsuntersuchungen nicht möglich gewesen. Ich danke ihnen für die oft schnellen und umfassenden Reparaturarbeiten der 30 Jahre alten Metallblockthermostaten mit Hochtemperaturzentrifuge sowie der im Dauerbetrieb über drei Jahre gelaufenen Wasserbad-Thermostaten.

Am Institut für Keramik, Glas- und Baustofftechnik danke ich Dr.-Ing. R. Weigand und Herrn R. Kaulfürst für die Möglichkeit, Magnesiumoxid bei sehr hohen Temperaturen (1000 °C bis 1600 °C) tempern zu dürfen.

Am Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Aufbereitungstechnik danke ich Frau A. Kästner für Messungen der Partikelgröße mit dynamischer Lichtstreuung in den Überstandlösungen.

Abschließend möchte ich ebenfalls meiner Familie sowie meinen Eltern für deren stete Unterstützung danken.