

# DIE BESTIMMUNG VON KALZIT, MAGNESIT UND DOLOMIT NEBENEINANDER MIT HILFE DES DERIVATOGRAPHEN

Von

F. PAULIK, G. LIPTAY und L. ERDEY

Lehrstuhl für Allgemeine Chemie, Technische Universität, Budapest

(Eingegangen am 12. März 1963)

Mit thermoanalytischen Verfahren lassen sich Kalzit, Magnesit und Dolomit unschwer nachweisen und genau bestimmen [1—11]. In der Regel begleiten aber diese Mineralien einander, weshalb es auf Schwierigkeiten stößt, sie nebeneinander zu bestimmen, weil zwischen ihren Zerfallstemperaturen nur geringe Unterschiede bestehen. Erfahrungsgemäß hängt die Genauigkeit ihrer Bestimmung weitgehend von den Versuchsbedingungen ab [12]. Zur näheren Klärung des Problems führten wir mit den drei, in unterschiedlichen Verhältnissen gemischten Mineralien unter verschiedenen Versuchsbedingungen zahlreiche derivatographische Untersuchungen durch.

## Experimentelles

Die Untersuchungen wurden mit dem Derivatographen F. PAULIK, J. PAULIK, L. ERDEY, Type 676 Orion (GYEM) durchgeführt. Das Gerät mißt — wie bekannt [13, 14, 15] —, an einer und derselben Probe gleichzeitig die Temperatur, die Gewichtsänderung, deren Geschwindigkeit und die durch die thermischen Umwandlungen bewirkte Enthalpieänderung. In den Abbildungen 2—4 sind bloß die thermogravimetrischen (TG) und die derivativthermogravimetrischen (DTG) Kurven dargestellt. Da der Verlauf der differentialthermoanalytischen (DTA) Kurven in diesen Versuchen mit dem der DTG-Kurven im wesentlichen übereinstimmte, wurde diesmal auf die Aufzeichnung der DTA-Kurven verzichtet.

Die Aufheizungsgeschwindigkeit betrug in jedem Fall  $10^{\circ}$  C/min. Zu sämtlichen Untersuchungen wurden Probemengen von etwa 0,8 g eingewogen und hierbei nur die Form des Musterträgers und die Ofenatmosphäre geändert. Die thermischen Zerfallskurven der fraglichen Muster wurden derart aufgenommen, daß die Probe in dem bei thermogravimetrischen Untersuchungen üblichen, 18 mm breiten und 10 mm hohen Tiegel (Abb. 1a) auf verhältnismäßig großer Fläche ausgebreitet und die kontinuierliche Entfernung des freigesetzten Kohlendioxids durch Absaugen der Luft aus dem Ofeninneren ge-

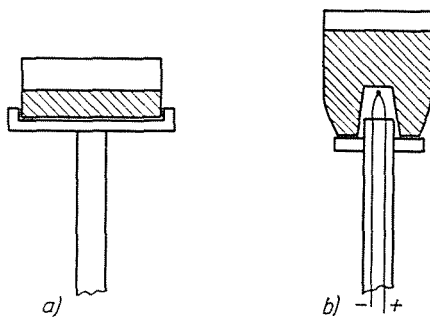


Abb. 1

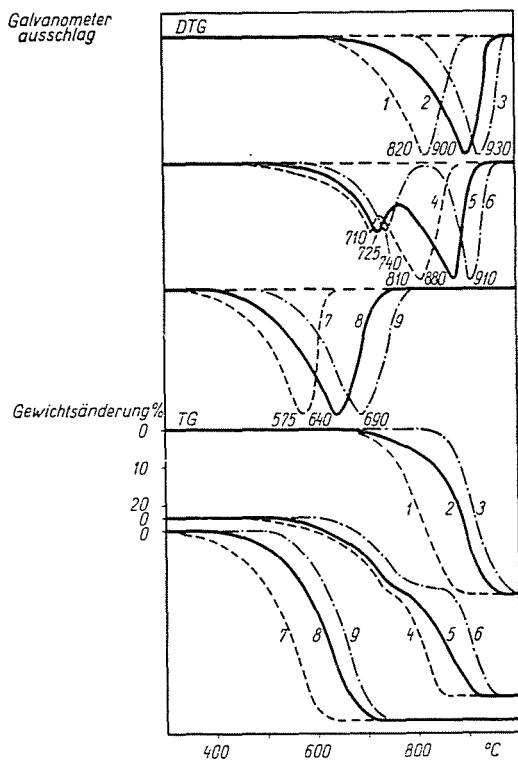


Abb. 2

sichert wurde. Die Zersetzungskurven 1, 4 und 7 der Abbildungen 2—4 wurden unter diesen Versuchsumständen ermittelt. Im weiteren wurde untersucht, inwiefern sich der Verlauf der thermischen Zersetzung der Probe ändert, wenn diese in dem zum Gerät gehörenden 17 mm hohen Musterträger von 13 mm Durchmesser (Abb. 1b) erhitzt wird (siehe Kurven 2, 5 und 8 der Abbildungen 2—4). Diese letzteren Messungen wurden auch unter Einleitung von Kohlen-

dioxidgas in den Ofen wiederholt (siehe Kurven 3, 6 und 9 der Abbildungen 2—4).

Bei den Bestimmungen wurden Kalzit aus Egremont (England) von verhältnismäßig hohem Reinheitsgrad (99,8%), Magnesit (96,3%) aus Jolsva (Ungarn) und Dolomit (76,0%) aus Tatabánya (Ungarn) verwendet. Die Berechnungen der Versuchsergebnisse ziehen den verunreinigten Zustand der Muster in jedem Fall in Betracht. Die unter verschiedenen Versuchsbedingungen aufgenommenen thermischen Zerfallskurven der ursprünglichen Substanzen sind in Abb. 2 dargestellt.

Tabelle I  
Magnesit  Kalzit

Kurve	Einwaage, %	Gefunden, %	Abweichung, %	Einwaage, %	Gefunden, %	Abweichung, %
1	3,8	3,4	—0,4	96,2	95,4	—0,8
2	4,9	5,5	+0,6	95,1	94,8	—0,3
3	4,8	5,3	+0,5	95,2	95,5	+0,3
4	48,0	49,7	+1,7	52,0	49,4	—2,6
5	49,1	49,9	+0,8	50,9	49,1	—1,8
6	49,3	49,6	+0,3	50,7	50,2	—0,5
7	98,0	96,9	—1,1	2,0	2,5	+0,5
8	98,0	98,7	+0,7	2,0	2,2	+0,2
9	98,2	98,6	+0,4	1,8	0,9	—0,9

Tabelle II  
Magnesit  Dolomit

Kurve	Einwaage, %	Gefunden, %	Abweichung, %	Einwaage, %	Gefunden					
					II. Zerfallsstufe, %	Abweichung, %	III. Zerfallsstufe, %	Abweichung, %	II. + III. Zerfallsstufe, %	Abweichung, %
1	5,0	6,4	+1,4	95,0	100,5	+5,5	88,6	—6,4	94,5	—0,5
2	5,8	6,7	+0,9	94,2	97,1	+2,9	90,9	—3,3	94,0	—0,2
3	7,3	9,0	+1,7	92,7	92,2	—0,5	92,2	—0,5	92,2	—0,5
4	55,8	57,5	+1,7	44,2	52,2	+8,0	33,6	—10,6	42,9	—1,3
5	56,1	61,1	+5,0	43,9	48,1	+4,2	34,1	—9,8	42,6	—2,8
6	52,3	56,4	+4,1	47,7	52,5	—4,8	48,1	+0,4	45,5	—2,2
7	96,2	95,1	—1,1	3,8	—	—	—	—	5,0	+1,2
8	96,4	96,2	+0,2	3,6	—	—	—	—	4,4	+0,8
9	96,2	95,6	+0,8	3,8	—	—	—	—	3,4	—0,4

Unabhängig davon, in welchem Verhältnis diese Mineralien nebeneinander in der Natur vorkommen, vermischten wir den Magnesit mit Kalzit bzw. mit Dolomit in verschiedenen Verhältnissen (etwa in Verhältnissen von 5 : 95, 50 : 50 und 95 : 5). Die unter drei verschiedenen Versuchsumständen aufgenommenen Zerfallskurven dieser Gemische sind in Abbildungen 3 und 4 dargestellt, während die Ergebnisse der quantitativen Auswertung in den Tabellen I und II zusammengefaßt sind. In Tabelle II finden sich bezüglich der Menge des Dolomits drei Daten. Die thermische Zersetzung des Dolomits geht nämlich in zwei Stufen vor sich, und infolgedessen konnte sowohl aus der durch die erste bzw. zweite Stufe als auch aus der durch beide Zersetzungsstufen gemeinsam angezeigten Gewichtsänderung auf die Menge des Dolomits geschlossen werden.

### Versuchsergebnisse

Die grundlegende Voraussetzung für die Reproduzierbarkeit thermoanalytischer Ergebnisse besteht darin, daß die Versuchsbedingungen unverändert bleiben. Es kommt jedoch oft vor, daß es eben durch zielbewußte Änderung der Versuchsumstände gelingt, zwei sich überdeckende thermische Umwandlungen voneinander zu trennen und dadurch die Verläßlichkeit des Nachweises bzw. die Genauigkeit der Bestimmung zu steigern [12, 16].

Dieses Verfahren läßt sich auch bei der nebeneinander erfolgenden Bestimmung von Kalzit, Magnesit und Dolomit mit gutem Erfolg anwenden. Wie aus Abb. 2 ersichtlich, kann der Verlauf der thermischen Zersetzung aller drei Mineralien in Abhängigkeit von der Tiegelform bzw. von der Schichtdicke des Musters und von der Zusammensetzung der Ofenatmosphäre innerhalb weiter Grenzen geändert werden.

Der thermische Zerfall des Kalzits spielte sich z. B. mit größter Geschwindigkeit bei 820° C ab, sofern die Probe in dem bei thermogravimetrischen Messungen üblichen niedrigen Tiegel untersucht wurde (Kurve 1 der Abb. 2). Die Spitzentemperatur meldete sich bei 900° C, wenn zur Untersuchung der Musterträger des Derivatographen herangezogen (Kurve 2 der Abb. 2), und erst bei 930° C, wenn auch Kohlendioxid in das Ofeninnere geleitet wurde (Kurve 3 der Abb. 2). Diese Erscheinung läßt sich damit erklären, daß das im Laufe der Umwandlungen freigesetzte Kohlendioxid aus dem Inneren der in verhältnismäßig dünner Schicht ausgebreiteten Probe leichter entweichen konnte als aus dem höheren Tiegel des Derivatographen. Im letzteren Fall stieg nämlich der Partialdruck des Kohlendioxidgases während der Untersuchung stärker an, was eine gewisse Verzögerung der Zerfallsreaktion zur Folge hatte. Sofern in den Ofen auch Kohlendioxidgas eingeführt wurde, wodurch sich die Kohlendioxidkonzentration in der Probe auf 100% erhöhte, verschob sich das Gleichgewicht der Reaktion noch mehr in Richtung der höhe-

ren Temperaturen. Dasselbe bezieht sich auch auf die thermische Zersetzung des Magnesits (siehe Kurven 7, 8, 9 der Abb. 2).

Bekanntlich zersetzt sich der Dolomit stufenweise. Zuerst entweicht das an das Magnesiumoxid gebundene Kohlendioxid. Da aber dieses Kohlendioxid in der Gitterstruktur des Dolomits mit stärkeren Bindungskräften gebunden ist als im Magnesit, setzt der thermische Zerfall des Dolomits bei wesentlich höheren Temperaturen ein als der des Magnesits.

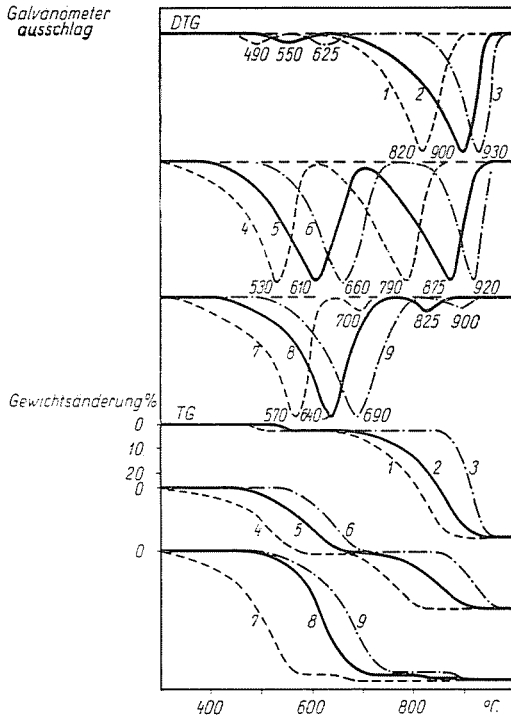


Abb. 3

Der Calciumkarbonatbestandteil des Dolomits zersetzt sich dagegen fast bei derselben Temperatur wie der Kalzit. Die beiden Vorgänge überdecken sich weitgehend. Wie der Verlauf der Kurven 4, 5 und 6 der Abb. 2 beweist, beeinflusst die Größe des Kohlendioxidpartialdruckes den ersten Zerfallsprozess kaum, umso mehr aber den zweiten Abschnitt des thermischen Zerfallsvorganges. Dieser Umstand bietet eine Möglichkeit zur Trennung der beiden Vorgänge bzw. zur Steigerung der Genauigkeit der quantitativen Bestimmung (siehe Tab. II).

Ist nämlich in der Probe neben Dolomit auch Magnesit zugegen, dann überlappen sich die drei Zersetzungsvorgänge auf den unter üblichen Umstän-

den aufgenommenen derivatographischen Kurven (Kurve 5 der Abb. 4) fast vollständig. Wird die Probe ausgebreitet und der Ofen gelüftet, dann kann man die Zersetzungskurve des Magnesits von der ersten Zersetzungsstufe des Dolomits (Kurve 4 der Abb. 4) trennen, und ebenso besteht bei Einleitung von Kohlendioxid in den Ofen eine Möglichkeit zur Trennung des ersten Dolomitzerfallsvorganges von dem zweiten (Kurve 6 der Abb. 4). Durch Einleitung von Kohlendioxid läßt sich die Genauigkeit der Bestimmung auch

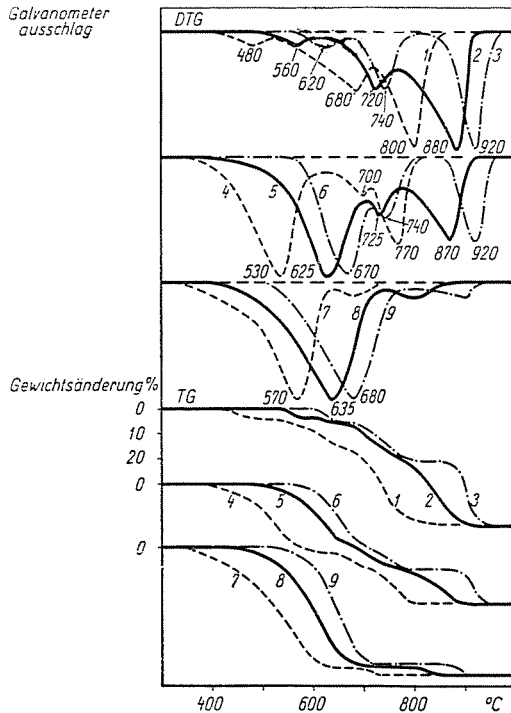


Abb. 4

in jenem für die Praxis wichtigen Fall steigern, in dem der Dolomit mit Kalzit verunreinigt ist. Die beiden aus den zwei Zersetzungs Vorgängen des Dolomits stammenden Gewichtsverluste lassen sich auf diese Weise mit großer Genauigkeit feststellen. Es ist bemerkenswert, daß es, sofern der Dolomitgehalt der Probe unter 15% liegt, auf Grund der thermischen Zerfallskurve ziemlich schwer ist, eindeutig zu entscheiden, ob die Probe Dolomit oder Kalzit enthält. Die beiden Zerfallsprozesse des Dolomits überdecken sich nämlich in diesem Falle schon dermaßen, daß sie selbst durch Veränderung der Versuchsumstände nicht mehr getrennt werden können (siehe Kurve 7, 8 und 9 der Abb. 4)

Erfahrungsgemäß kann sich der Verlauf der Umwandlung auch sonst unter unveränderten Versuchsbedingungen ändern, wenn die zu untersuchende Substanz mit einer größeren Menge von Fremdstoffen verdünnt ist [11, 16, 17].

Bei stärkeren Verdünnungen kann sich nämlich das gasförmige Zerfallsprodukt im Inneren der Probe weniger anhäufen, und demzufolge spielen sich die Umwandlungen je nach dem Verdünnungsgrad bei niedrigeren Temperaturen und in engeren Temperaturbereichen ab. Die Zerfallskurven der Abbildungen 3 und 4 beweisen, daß man mit dieser Erscheinung auch bei Gemischen aus zwei Verbindungen rechnen kann, die auf dasselbe gasförmige Zerfallsprodukt dissoziieren (z. B. Kalzit und Magnesit), vorausgesetzt, daß die Zerfallstemperaturen dieser Verbindungen voneinander beträchtlich abweichen. Nur in diesem Fall steht nämlich genügend Zeit zur Verfügung, daß vor dem Beginn des zweiten Zerfallsvorganges das zuvor frei gewordene Kohlendioxid aus der Probe durch Diffusion entweiche.

Jener Kurvenabschnitt also, der den Zerfall des stark verdünnten Bestandteiles anzeigt, sondert sich gewöhnlich gut von den übrigen, die Dissoziation der anderen Bestandteile anzeigenden Kurvenabschnitten ab. Auf diese Weise läßt sich demnach auch die Gegenwart geringer Mengen von Karbonatmineralien nachweisen und mengenmäßig ziemlich genau bestimmen (siehe Kurven 1, 2, 3 und 7, 8, 9 der Abbildungen 3 und 4 bzw. Tabellen I und II). Erfahrungsgemäß nimmt die Genauigkeit der Bestimmung von Karbonatmineralien ab, wenn sie in der Probe mit Mengen von weniger als 5% vertreten sind; die Bestimmung von Mengen unter 1,5% kann nur als halbquantitativ betrachtet werden. Die Grenze der Nachweisbarkeit beträgt etwa 0,5%.

Wir danken Herrn Oberassistenten G. BIDLÓ für die Überlassung der Kalzit-, Dolomit- und Magnesitproben.

### Zusammenfassung

Verfasser untersuchten mit Hilfe des Derivatographen, inwieweit die Form des angewandten Tiegels bzw. die Schichtdicke der Probe, die Ofenatmosphäre und bei Gemischen die relative Menge des untersuchten Minerals einen Einfluß auf den Verlauf des thermischen Zerfalls von Kalzit, Magnesit und Dolomit ausüben. Sie untersuchten weiterhin auch die Frage, mit welcher Genauigkeit die Zusammensetzung Magnesit und Kalzit bzw. Magnesit und Dolomit enthaltender Gemische derivatographisch bestimmt werden kann und in welchem Maß diese Genauigkeit von den obigen Versuchsumständen beeinflusst wird.

### Literatur

1. FAUST, G. T.: *Econ. Geol.* **29**, 142 (1944).
2. GUTHBERT, F. L., ROWLAND, R. A.: *Am. Mineral.* **32**, 111 (1947).
3. KERR, P. F., KULP, J. L.: *Am. Mineral.* **33**, 655 (1948).
4. BECK, C. W.: *Am. Mineral* **35**, 985 (1950).
5. FAUST, G. T.: *Am. Mineral* **35**, 207 (1950).

6. WIEDEN, P.: *Tschermaks mineralog. u. pedrog. Mitt.* **5**, 85 (1954).
7. BERG, L. G.: *Dokl. Akad. Nauk USSR* **38**, 24 (1943).
8. GRAF, D. L.: *Am. Min.* **37**, 1 (1952).
9. FÖLDVÁRI-VOGL, M., KOBLENCZ, V.: *Acta Geol. Acad. Sci. Hung.* **3**, 15 (1955).
10. PAULIK, F., PAULIK, J., ERDEY, L.: *Acta Chim. Hung.* **10**, 61 (1956).
11. PAULIK, F., LIPTAY, G., GÁL, S.: *Talanta*, **10**, 551 (1963)
12. PAULIK, F., PAULIK, J., ERDEY, L.: *Acta Chim. Hung.* **26**, 143 (1961).
13. PAULIK, F., PAULIK, J., ERDEY, L.: *Z. anal. Chem.* **160**, 241 (1958).
14. PAULIK, F., PAULIK, J., ERDEY, L.: *Chem. Techn.* **14**, 533 (1962).
15. PAULIK, F., PAULIK, J., ERDEY, L.: *Bergakademie (Freiberg)* **12**, 413 (1960).
16. PAULIK, F., GÁL, S., ERDEY, L.: *Anal. Chim. Acta*, unter Druck.
17. PAULIK, F., ERDEY, L., GÁL, S.: *Bergakademie (Freiberg)* **37**, 21 (1962).

Prof. Dr. L. ERDEY }  
G. LIPTAY } Budapest XI., Gellért tér 4. Ungarn  
F. PAULIK }