

z. B. optische Messungen an den Erdalkalipikraten gezeigt haben⁹⁾. Es ist nun natürlich auch der umgekehrte Fall möglich, daß das Adsorbens basische und das Adsorpt saure Eigenschaften besitzt, und daß deshalb bei der Chemisorption ein Elektronenaustausch in umgekehrter Richtung stattfindet. Ein solcher Fall liegt bei der Adsorption von s-Trinitrobenzol an MgO oder an bas. Al_2O_3 vor. Während s-Trinitrobenzol beim Vermahlen mit CaF_2 , SiO_2 usw. farblos adsorbiert wird, erhält man beim Vermahlen z. B. mit MgO ein rotes Adsorpt mit einem Absorptionsmaximum bei 21500 cm^{-1} (Abb. 8). Eluiert man das s-

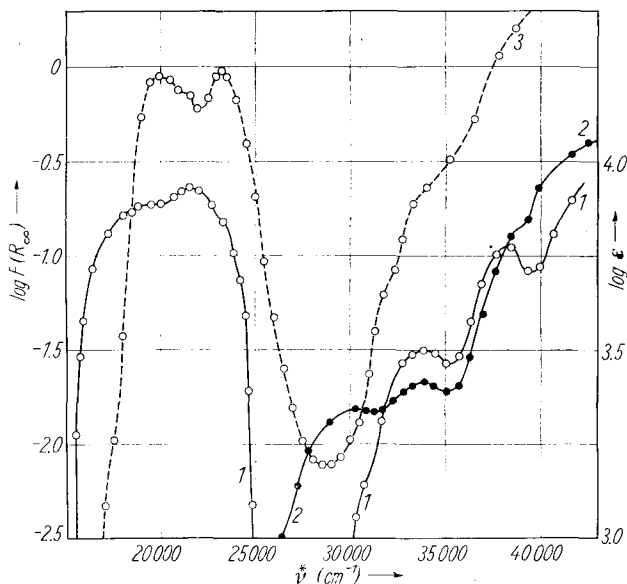
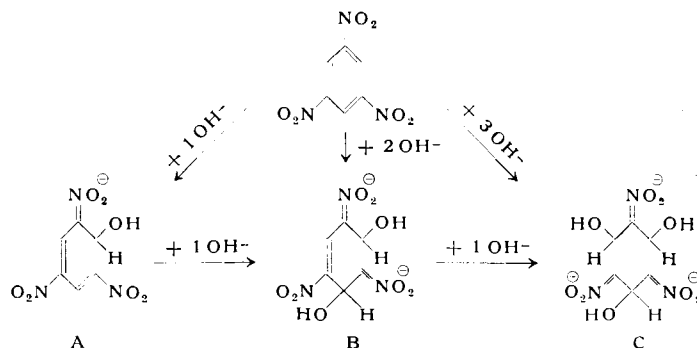


Abb. 8. Diffuses Reflexionsspektrum von s-Trinitrobenzol an SiO_2 bzw. MgO adsorbiert und in alkalischer Äthanol-Lösung (3)

⁹⁾ G. Kortüm u. K. Andrussov, unveröffentlicht.

Trinitrobenzol mit Methanol, so erhält man aus der Lösung das unveränderte farblose Präparat zurück. Die gleiche charakteristische Absorption im Sichtbaren zeigt s-Trinitrobenzol in alkalischer Äthanol-Lösung.

Nach polarographischen Untersuchungen¹⁰⁾ an alkalischen s-Trinitrobenzol-Lösungen läßt sich die Rotfärbung durch Anlagerung von OH^- -Ionen an den Benzol-Kern deuten, wobei die Entstehung der Formen A, B und C aus den Veränderungen der polarographischen Stromspannungskurve mit zunehmendem Alkali-Gehalt nachgewiesen werden konnte.



Die Ähnlichkeit der Spektren in alkalischer Lösung und an Oberflächen mit Elektronendonoreigenschaften führt zu dem Schluß, daß die O-Atome bzw. -Ionen der MgO-Phase als basische Gruppen wirken, die für die Chemisorption verantwortlich sind.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie sind wir für die Unterstützung dieser Untersuchungen sehr zu Dank verpflichtet.

Eingegangen am 4. August 1958 [A 895]

¹⁰⁾ L. Holleck u. G. Perret, Z. Elektrochem. 59, 114 [1955], 60, 463 [1956].

Zuschriften

Faktoren, welche die β - γ -Umwandlung des Ca_2SiO_4 verhindern

Von Prof. Dr. H. FUNK

Institut für anorgan. Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Adlershof

Beim Abkühlen des gewöhnlich bei 1100 – 1500°C hergestellten Ca_2SiO_4 entsteht, abhängig von a) bis d) (siehe unten), nicht die bei Raumtemperatur stabile rhombische γ -Form, sondern das hydraulisch aktive β - Ca_2SiO_4 . a) bis d) sind auch additiv wirksam.

a) Fremdionen, in „ausreichender“ Menge im Ca_2SiO_4 gelöst, verhindern die Umwandlung β - zu γ - Ca_2SiO_4 beim Abkühlen. Oxydisches Alkali, praktisch in jedem Ca_2SiO_4 enthalten, verhindert die β - γ -Umwandlung stets, wenn das $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 \geq 0,3$ Mol-% ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) gelöst enthält. Es läßt sich keine Konzentration angeben, unterhalb der es nicht mehr wirksam wäre. Bei sehr kleinen Ca_2SiO_4 -Kristallen ($\sim 1\mu$) wirkt oxydisches Alkali auch noch in kaum bestimmbarer Konzentration hemmend ($< 0,01$ Mol-% $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$).

b) Sehr reines, fast alkalifreies Ca_2SiO_4 ($< 0,01$ Mol-% Alkalioxyd) gewöhnlicher Korngröße (~ 20 bis 100μ) wandelt sich in die γ -Form um, wenn es einen CaO-Überschuß enthält. Sind die Ca_2SiO_4 -Kristalle aber klein (~ 1 bis 20μ), dann ist ein CaO-Überschuß ausschlaggebend für die Verhinderung der β - γ -Umwandlung; sind die Kristalle groß (20 bis 100μ), dann kann der CaO-Überschuß dadurch ausschlaggebend werden, daß zugleich geringe Alkalimengen ($< 0,1$ Mol-%) im Ca_2SiO_4 enthalten sind.

c) Aus $\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2$ bei 1300 – 1500°C primär entstandenes Ca_2SiO_4 fällt nach dem Erkalten mit Korndurchmessern von 30 bis 100μ an. Dadurch wird die Umwandlung zu γ begünstigt¹⁾.

Bei jedem Erhitzungs- und Abkühlungsvorgang verkleinern sich die Ca_2SiO_4 -Kristalle, wodurch der Anteil der β -Form entspr. größer werden kann, wie die Partikeldurchmesser kleiner werden. Ca_2SiO_4 mit $> 30\mu$ Kristalldurchmesser wandelt sich beim Abkühlen in die γ -Form um, auch wenn es noch etwa $0,1$ Mol-% $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ enthält. Nach mehrfachem Erhitzen auf 1100°C entsteht bei gleichbleibendem Alkaligehalt ein Gemisch aus β und γ , der großkristalline Anteil des Ca_2SiO_4 enthält mehr γ , der feinkristalline mehr β - Ca_2SiO_4 . Wird entstandenes β - Ca_2SiO_4 unter Quarz genügend lange bei 1150°C erhitzt, sinkt der Alkaligehalt auf $\sim 0,01$ Mol-% und es geht vollständig in γ - Ca_2SiO_4 bei gleichbleibender, kleiner Korngröße über.

Bei kleinsten Korndurchmessern ($\sim 1\mu$) verhindert die Anwesenheit jeder der drei Faktoren die β - γ -Umwandlung: Bei einem CaO-Überschuß wird die Umwandlung in γ auch bei vollständiger Alkalifreiheit verhindert. Ebenso bleibt β bestehen, wenn schnell abgekühlt wird; flammenphotometrisch zu $0,005$ bis $0,01$ Mol-% bestimmte Alkalikonzentrationen führen an 1μ großen Kristallen noch sicher zur β -Form.

d) Schnelles Abkühlen verhindert bei reinen Ca_2SiO_4 -Präparaten ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ $0,01$ Mol-%) mit üblicher Korngröße (20 bis 100μ) nicht die Umwandlung. Nur zusätzlich zu einem oder mehreren der anderen stabilisierenden Faktoren ist durch schnelles Abkühlen, bes. bei kleinen Korngrößen, die Umwandlung in γ - Ca_2SiO_4 zu verhindern.

Alle Versuchsergebnisse über die β - γ -Umwandlung des Ca_2SiO_4 lassen sich durch die vier genannten Faktoren deuten, wenn das Zusammenwirken dieser Faktoren beachtet wird.

Eingegangen am 22. September 1958 [Z 673]

¹⁾ A. Guinier u. N. Yannaquis, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 244, 2623 [1957].