

Dieses Heft und seine Beiträge sind

HANS BROCKMANN

zum 60. Geburtstag am 18. Oktober 1963 gewidmet

Untersuchungen über die Reaktion von Oxyden mit Wasser bei höheren Drucken und Temperaturen

VON DR. H. G. WENDLANDT UND PROF. DR. O. GLEMSER

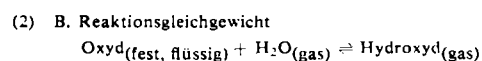
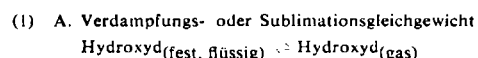
ANORGANISCH-CHEMISCHES INSTITUT DER UNIVERSITÄT GÖTTINGEN

Herrn Prof. Dr. H. Brockmann zum 60. Geburtstage gewidmet

In einer Druckapparatur, erbaut nach den Prinzipien der Mitführungsmethode, wird die Reaktion der Oxyde SiO_2 , MoO_3 und WO_3 mit Wasserdampf bei Temperaturen zwischen 400 und 700 °C und Drucken von 5 bis 500 atm untersucht. Die Ergebnisse werden nach einer neuen Methode ausgewertet. Im System $\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O}$ können $\text{Si}(\text{OH})_4$, $\text{Si}_2\text{O}(\text{OH})_6$ und $[\text{SiO}(\text{OH})_2]_x$ in drei verschiedenen Dichtebereichen des Wassers nachgewiesen werden. In den Systemen $\text{MoO}_3/\text{H}_2\text{O}$ und $\text{WO}_3/\text{H}_2\text{O}$ sind die bereits bekannten gasförmigen Verbindungen $\text{MoO}_2(\text{OH})_2$ und $\text{WO}_2(\text{OH})_2$ bis zu Dichten von etwa 0,05 g/cm³ existent. Bei höheren Dichten, bei denen die überkritische Phase mehr und mehr die Eigenschaften einer Flüssigkeit zeigt, treten Isopolymolybdän- bzw. Isopolywolframsäuren auf.

I. Einleitung

Bei der Reaktion verschiedener Oxyde mit Wasserdampf bei höheren Temperaturen und bei Drucken bis 1 atm treten gasförmige Hydroxyde auf [1]. Verbindungen dieses Typs bilden sich aber auch durch Verdampfung oder Sublimation aus festen und flüssigen Hydroxyden, so daß zwei Gruppen von gasförmigen Hydroxyden unterschieden werden können, denen die folgenden Bildungsgleichgewichte zugrunde liegen:

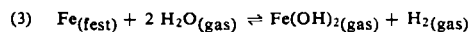


[1] O. Glemser, Österr. Chemiker-Ztg., im Druck; O. Glemser u. H. G. Wendlandt, Advances inorg. Chem. Radiochem. 5 (1963); O. Glemser, Angew. Chem. 73, 785 (1961).

Die meisten der nach Gleichung (2) gebildeten Hydroxyde sind nur bei höheren Temperaturen und im Gaszustand beständig; bei niederen Temperaturen zerfallen sie wieder in Oxyd und Wasser. Ähnlich verhalten sich, wie wir wissen, einige Suboxyde und Subhalogenide, z. B. SiO , AlCl usw. Diese Reversibilität des Bildungs-gleichgewichts (2) ermöglicht den Transport von Oxyden über die Gasphase. Da derartige Reaktionen auch in der Natur ablaufen können, geben sie dem Mineralogen und Petrologen wertvolle Hinweise auf die Bildung von Lagerstätten.

Die Existenz gasförmiger Hydroxyde ist in verschiedener Hinsicht technisch interessant. So wird beispielsweise Berylliumoxyd durch Reaktion mit Wasserdampf, also über gasförmiges Berylliumhydroxyd, von Verun-

reinigungen befreit [2]. Korrosionserscheinungen an Eisen und legierten Stählen sind besser zu verstehen. Die Verzunderung einiger legierter Stähle geht nämlich in Gegenwart von Wasserdampf schneller vonstatten, weil die Legierungselemente Vanadin, Chrom, Molybdän und Wolfram gasförmige Hydroxyde bilden [1]. Ja, die lang bekannte Reaktion von Wasserdampf mit Eisen verläuft ab 1300 °C gemäß



also über gasförmiges $\text{Fe}(\text{OH})_2$ [3].

Die Umsetzungen von Oxyden mit Wasserdampf sind aber weder in der Natur noch bei technischen Prozessen auf den Druckbereich bis 1 atm begrenzt. Wir haben deshalb Untersuchungen bei Wasserdampfdrücken angestellt, die von 1 atm bis oberhalb des kritischen Druckes von Wasser reichen [4]. Es zeigte sich nun – dies sei vorweggenommen – daß bei niedrigen Wasserdampfdrücken die Reaktionen sich in guter Näherung beschreiben lassen, wenn man für die Gasphase ideales Verhalten annimmt. Bei höheren Drücken oder Dichten kommt man dann in den Bereich, in dem die überkritische Phase mehr und mehr die Eigenschaften einer Flüssigkeit erhält, in der, wie *Franck* [5] zeigte, Solvationen und elektrolytische Dissoziationen wie im flüssigen Wasser auftreten können.

Sind unter diesen Bedingungen definierte Verbindungen zu erwarten? Diese für den Chemiker wichtige Frage wird für die Reaktion von SiO_2 mit Wasser von mehreren Autoren [6] bejaht, doch weichen ihre Ansichten über die möglichen Verbindungen stark voneinander ab. Im folgenden werden die Reaktionen der Oxyde SiO_2 , MoO_3 und WO_3 mit Wasser bei höheren Temperaturen und Drücken beschrieben. Für die Experimente wurde eine Apparatur nach dem Prinzip der Mitführungsmethode konstruiert.

II. Grundlagen der Untersuchungen

1. Apparatur

Gleichgewichtsreaktionen zwischen Oxyd und Wasserdampf können nach der Mitführungsmethode untersucht werden. Bei diesem Verfahren wird Wasserdampf, gegebenenfalls mit einem Inertgas verdünnt, so durch die Reaktionszone geleitet, daß er entsprechend den Gleichgewichtsbedingungen mit den Reaktionsprodukten gesättigt wird. Die vom Gasstrom mitgeführten Reaktionsprodukte werden in der Vorlage als Oxyde kondensiert, deren Menge dann bestimmt wird.

[2] U.S.-Pat. 2531 143 (21. Nov. 1950), Erf.: J. G. Malm u. Cl. A. Hutchison.

[3] G. R. Belton u. F. D. Richardson, Trans. Faraday Soc. 58, 1562 (1962).

[4] Der Begriff „überkritisches Wasser“ oder „überkritische Phase“ wird nach E. U. Franck, Angew. Chem. 73, 309 (1961), für Wasser bei überkritischer Temperatur benutzt, wenn seine Dichte $> 0,2$ bis $0,3 \text{ g/cm}^3$ ist.

[5] E. U. Franck, Angew. Chem. 73, 309 (1961).

[6] Literaturangaben im Abschnitt IV bei „System $\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O}$ “.

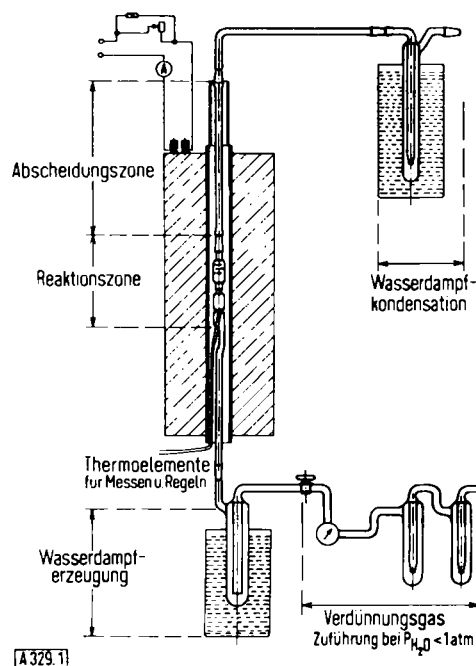


Abb. 1. Schema einer Mitführungsapparatur für Messungen bei Drücken bis zu 1 atm.

A = Amperemeter.

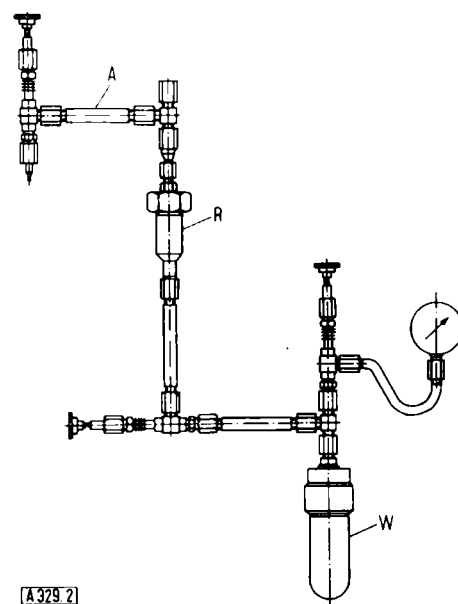


Abb. 2. Schema einer Mitführungsapparatur für Messungen bei höheren Drücken.

A = Abscheidungs Vorlage
R = Reaktionszelle (vgl. Abb. 3)
W = Wasserbehälter.

Das Schema einer Apparatur für Messungen bei Drücken bis zu 1 atm zeigt Abbildung 1. In den Grundzügen ist dieses Schema für die Apparatur zur Messung bei höheren Drücken übernommen worden (vgl. Abb. 2). Aus dem Behälter (W) wird Wasser über das in der Reaktionszelle (R) befindliche Oxyd bei vorgegebener Temperatur geleitet. Bis zum kritischen Druck wird der in der Reaktionszelle gewünschte Gesamtdruck durch den Satttdampfdruck des Wassers vorgegeben. Darüber hinaus ergibt sich der Druck aus dem Gesamtvolumen der Apparatur und der jeweils vorhandenen Wassermenge. Das die Reaktionszelle (R) verlassende Wasser, in dem die Reaktionsprodukte gelöst sind, wird in der Abscheidungs Vorlage (A) auf 60 bis 70 °C gekühlt und über das nachgeschaltete Entspannungsventil aus der Apparatur ent-

fernt. Die mitgeführte Substanz, zumeist im flüssigen Wasser gelöst, wird durch Analyse des aufgefangenen Wassers bestimmt. Löst sie sich bei der Abscheidungstemperatur nicht mehr in Wasser, dann wird die Abscheidungsvorlage (A) nach Beendigung des Versuchs abgeschraubt, die an den Wandungen dieser Vorlage niedergeschlagene Substanz durch Lösungsmittel entfernt und analysiert.

2. Bauelemente

Die Teile der Apparatur [7] wurden so gefertigt, daß bei Drucken bis zu 500 atm und einer Maximaltemperatur von 700 °C in der Reaktionszelle gearbeitet werden konnte. Alle inneren Teile der Apparatur waren durch Edelmetallauskleidung geschützt; die Reaktionszelle einschließlich der Zu- und Ableitungen wurden mit Goldblech, die anderen Apparateile mit Silberblech ausgeschlagen.

Der Wasserbehälter W mit einem Volumen von etwa 220 cm³ ist mit einer Bridgman-Dichtung [8] versehen. Sein Deckel enthält zwei Bohrungen; die eine dient zur Einführung der Thermometerhülse, an die andere sind durch ein Verschraubungsstück die zur Ableitung des Wassers sowie die zur Druckmessung erforderlichen Armaturen angeschlossen.

Die Reaktionszelle (Abb. 3) hat ein Volumen von etwa 15 cm³. Ihre Dichtung ist ebenfalls nach Art einer Bridgman-Dichtung ausgebildet. Das Überführungsstück Ü besitzt eine Durchbohrung von 1,0 mm Durchmesser, an die sich ein Zwischenstück Z von 3/8 Zoll auf 1/2 Zoll zum Anschluß der

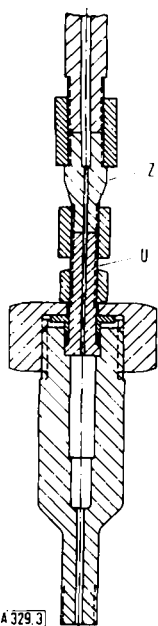


Abb. 3. Reaktionszelle.
Ü = Überführungsstück
Z = Zwischenstück.

Abführungsleitung anschließt. Der Bohrungsdurchmesser von 1 mm wurde gewählt, um den Einfluß der Diffusion zurückzuführen. Das gesamte Volumen der Zelle ist für das Untersuchungsmaterial vorgesehen. In das Anschlußrohr zur unteren Zuführung der Reaktionszelle wird ein Pfropfen aus Platinwolle eingesetzt. Die Substanz befindet sich in der Zelle in loser Schüttung, was einen guten Austausch mit dem durchströmenden Gas ermöglicht. Die oberste Substanzschicht wird angepreßt und nachgesintert, um ein Mitreißen feiner

[7] Hergestellt aus Remanit 1880 SST, Werkstoff Nr. 4571 der Deutschen Edelstahlwerke. Die Reaktionszelle wurde aus Thermax 1636, Werkstoff Nr. 6864 der Deutschen Edelstahlwerke, hergestellt.

[8] P. W. Bridgman: The Physics of High Pressure. Mc Millan, New York 1950.

Partikel auszuschließen. In der Reaktionszelle können je nach Beschaffenheit 20 bis 40 g Substanz untergebracht werden.

Rohre mit einem äußeren Durchmesser von 22 mm und einer Bohrung von 6 mm verbinden die Apparateile. Die Abscheidungsvorlage hat die gleichen Dimensionen wie die Verbindungsrohre. Die Flansche der Rohre sind mit den Flanschen der Apparateile durch Doppelmuttern verbunden. Sie sind plangedreht, so daß man ohne zusätzliche Dichtung auskommt. Die Ventile von 4 mm Durchgang [9] dienen als Absperrorgane sowie zur Regelung der Strömungsgeschwindigkeit.

Der Wasserbehälter und die Reaktionszelle wurden durch Widerstandsöfen beheizt. Jeder dieser Öfen besaß zwei Wicklungen, die getrennt geregelt werden konnten, sowie eine Zusatzheizwicklung, um den vorgegebenen Temperaturgradienten besser kontrollieren zu können. Durch Asbestwolle schützte man freiliegende Apparateile und die Enden der Öfen vor Strahlungsverlusten. Die Abscheidungszone A wurde durch eine von Leitungswasser durchflossene Kühlschlange aus Blei gekühlt.

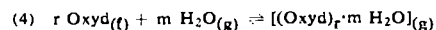
Durch Kleinst-Thermoelemente (Chromel-Alumel), die in Bohrungen saßen, wurde die Temperatur über die ganze Länge der Reaktionszelle kontrolliert und die auftretende Thermospannung durch Kompensation gemessen. Ausgleichsleitungen führten von den Thermoelementen bis zu einer Vergleichsstelle konstanter Temperatur. Mehrfache Kontrolle durch geeichte Platin/Platin-Rhodium-Thermoelemente sicherten die Ergebnisse.

Für die Temperaturregelung des Ofens der Reaktionszelle standen zwei Widerstandsthermometer mit entsprechenden Reglern zur Verfügung. Alle anderen Regler wurden über Thermoelemente gesteuert. Die Temperatur des Wassers im Wasserbehälter regelte man über ein Thermoelement, das in der Thermometerhülse untergebracht war, die in das Wasser eintauchte. Mit diesem Thermoelement wurde über einen Regler eine Widerstandsheizung gesteuert, die auf den Wasserbehälter aufgewickelt worden war (Widerstandsdraht in Asbestwicklung). Der Wasserbehälter stand in einem Ofen, dessen Temperatur jeweils 5 °C unterhalb der gewünschten Wassertemperatur lag. Bei Arbeiten im überkritischen Gebiet steuerte man die Temperatur des Wassers über die Zusatzheizung von Hand nach dem Gang des Manometers.

Für die Druckmessung stand ein Satz Manometer, Meßklasse 1,0, zur Verfügung, die mit PTB-geeichten [*] Manometern kontrolliert wurden. Im unterkritischen Bereich stimmten Manometerdruck, Satttdampfdruck und korrespondierender Satttdampfdruck entsprechend den VDI-Wasserdampf Tafeln [10] miteinander gut überein. Aus den von Holser und Kennedy [11] angegebenen Daten folgte die Dichte der überkritischen Phase.

3. Auswertung

Wir gehen von der Reaktionsgleichung in der allgemeinen Form



aus. Bei den Versuchen ermittelt man analytisch die Anzahl der Mole Oxyd n_{Ox}^* , die per Molzahl Wasser $n_{\text{H}_2\text{O}}$ im Gleichgewicht gelöst werden. Es ist aber $n_{\text{H}_2\text{O}} \gg n_{\text{Ox}}^*$ und $P_{\text{gesamt}} \approx P_{\text{H}_2\text{O}}$. Daher erhält man für den Molenbruch X_{Ox}^* des überführten Oxyds

$$X_{\text{Ox}}^* = n_{\text{Ox}}^* / n_{\text{H}_2\text{O}}$$

[9] Lieferfirma: A. Hofer, Hochdruckapparatebau GmbH., Mülheim/Ruhr.

[*] PTB = Physikalisch-Technische Bundesanstalt.

[10] E. Schmidt: VDI-Wasserdampf Tafeln. Springer, Heidelberg 1956.

[11] W. T. Holser u. G. C. Kennedy, Amer. J. Sci. 256, 744 (1958); 257, 71 (1959).

Da der Einfluß des Sättigungsdampfdruckes des Oxyds vernachlässigt werden kann, folgt

$$X_{\text{hyd}} = n_{\text{hyd}}/n_{\text{H}_2\text{O}};$$

X_{hyd} = Molenbruch des gebildeten Hydroxyds der Bruttoformel $[(\text{Oxyd})_r \cdot m \text{H}_2\text{O}]$

n_{hyd} = Molzahl des gebildeten Hydroxyds

Zur Aufklärung der Stöchiometrie von Gl. (4) wird zunächst der Koeffizient m , den wir als Assoziationszahl bezeichnen, ermittelt. Hierzu muß X_{hyd} als Funktion der Konzentration des Wassers im Gasraum ausgedrückt werden. Wir berücksichtigen dabei das reale Verhalten der Gas- oder überkritischen Phase sowie die Druckabhängigkeit des chemischen Potentials des Bodenkörpers und stellen die Meßergebnisse als Funktion der experimentell bestimmten PVT-Daten des Wassers, repräsentiert durch die Dichte, dar. Wir setzen voraus, daß Wechselwirkungen zwischen den Molekeln der gebildeten Verbindung sowie zwischen diesen Molekeln und denen des Wassers ohne merkbaren Einfluß sind. Die Gleichgewichtskonstante K_c der Gl. (4) ergibt sich zu

$$(5) \quad K_c = C_{\text{hyd}}/(C_{\text{H}_2\text{O}})^m;$$

$$C_{\text{hyd}} = C[(\text{Oxyd})_r \cdot m \text{H}_2\text{O}]$$

Es ist $C_{\text{hyd}} = n_{\text{hyd}}/V$ und $C_{\text{H}_2\text{O}} = n_{\text{H}_2\text{O}}/V$.

$V \approx V_{\text{H}_2\text{O}} = n_{\text{H}_2\text{O}}/\rho_{\text{H}_2\text{O}}$; $V_{\text{hyd}} \ll V_{\text{H}_2\text{O}}$; $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ = Dichte des Wassers; V = Gesamtvolumen.

Unter Berücksichtigung von Gl. (5) ist somit

$$(6) \quad K_c = \frac{n_{\text{hyd}}}{n_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot \frac{\rho_{\text{H}_2\text{O}}}{(\rho_{\text{H}_2\text{O}})^m} = X_{\text{hyd}} \frac{1}{(\rho_{\text{H}_2\text{O}})^{m-1}}$$

Für die Druckabhängigkeit des chemischen Potentials μ_{Oxyd} des Bodenkörpers schreiben wir

$$\left(\frac{\partial \mu_{\text{Oxyd}}}{\partial p} \right)_T = V_{\text{Oxyd}} \quad (V_{\text{Oxyd}} = \text{Molvolumen des Oxyds}).$$

Durch Integration vom Druck $p^1 = 1 \text{ atm}$ bis zum Reaktionsdruck P mit der Annahme der Druckunabhängigkeit des Molvolumens folgt

$$\mu_{\text{Oxyd}}^P - \mu_{\text{Oxyd}}^0 = P \cdot V_{\text{Oxyd}}; \quad p \gg 1 \text{ atm}$$

und damit erhält man

$$(6a) \quad \log a = \frac{V_{\text{Oxyd}} \cdot P}{4,574 \cdot T}$$

a = Aktivität des Bodenkörpers

Somit können wir die experimentellen Daten mit der Gleichung

$$(7) \quad K_c^a = \frac{X_{\text{hyd}}}{(\alpha_{\text{Oxyd}})^r \cdot (\rho_{\text{H}_2\text{O}})^{m-1}}$$

K_c^a = Gleichgewichtskonstante

oder

$$(8) \quad \log [X_{\text{hyd}}/(a_{\text{Oxyd}})^r] = (m-1) \log \rho_{\text{H}_2\text{O}} + \log K_c^a$$

wiedergeben. Gleichung (8) können wir auswerten, wenn eine Reaktion des Typs (4) vorliegt. Da sich aber die Untersuchungen über einen großen Dichtebereich erstrecken, z. B. von 0,003 bis 0,8 g/cm³, muß man mit dem Auftreten mehrerer Reaktionen rechnen. Wir können annehmen, daß es Dichtebereiche gibt, die als Existenzgebiete für einzelne Spezies angesprochen werden können. Übergangsbereiche, in denen mehr als eine Spezies auftreten, werden dabei nicht ausgeschlossen. Die Gleichung (8) wird mit diesen Voraussetzungen die Gleichung der Tangente des Kurvenzuges, der das Existenzgebiet der i -ten Spezies beschreibt, und gestattet

damit die Bestimmung der i -ten Assoziationszahl und der i -ten Gleichgewichtskonstante. Die experimentell gefundenen Verhältnisse liegen günstiger, die Kurven der Existenzgebiete lassen sich in guter Näherung als Gerade darstellen.

Wir führen die Auswertung zunächst mit einem geschätzten Wert für r durch. Die Ermittlung der Assoziationszahl wird dadurch nicht beeinträchtigt, wohl aber wird die Gleichgewichtskonstante um den Faktor r unsicher. Mit dieser ersten Auswertung erhält man einen Überblick, ob mehrere Spezies, d. h. mehrere Reaktionen im untersuchten Dichtebereich vorliegen. Ist dies der Fall, dann wird die Auswertung mit den wahrscheinlichsten Werten für r wiederholt.

III. Ausführung der Untersuchungen

In die Reaktionszelle der Apparatur wird die vorbereitete Substanz eingefüllt. Die Vorbereitung besteht bei pulvrigem Ausgangsmaterial darin, daß die mit etwas Wasser angeteigte Substanz bei 300 °C getrocknet wird. Das dabei entstehende harte Material wird auf eine Korngröße von 2 bis 3 mm Durchmesser gebracht. In den unteren Teil der Reaktionszelle wird Material mit einer etwas gröberen Körnung von 5 bis 6 mm Durchmesser eingefüllt. Insgesamt werden 20 bis 40 g Substanz benötigt. Hierauf wird die Reaktionszelle verschlossen und in die Apparatur eingebaut. Die durch hohe Temperaturen beanspruchten Schraubverbindungen werden leicht mit Molybdändisulfid-Paste eingerieben. Der bewegliche Ofen ist auf einem Montagegestell angebracht und befindet sich in diesem Stadium in seiner oberen Lage, so daß die Apparatur frei zugänglich ist und alle Thermoelemente für Messen und Regeln eingebaut werden können. Anschließend werden die Zusatzheizungen montiert, der Ofen wird dann über die Apparatur geschoben und der Heizstrom eingeschaltet. Mit Hilfe der Regler wird das vorgegebene Temperaturprogramm eingesteuert. Der Temperaturverlauf wird durch Schreiber überwacht. In der Zwischenzeit wird der Wasserbehälter W mit bidestilliertem Wasser gefüllt und ebenfalls auf die für den vorgegebenen Druck erforderliche Temperatur aufgeheizt.

Nachdem die vorgegebenen Reaktions- und Wassertemperaturen mit Hilfe der Regler Konstanz erreicht haben, beginnt der eigentliche Versuch. Das Entspannungsventil wird soweit geöffnet, daß eine Strömungsgeschwindigkeit von 10 bis 20 g Wasser/Stunde resultiert. In Vorversuchen hat man sich davon überzeugt, daß in diesem Bereich der Strömungsgeschwindigkeit die Menge $A_{(\text{oxyd})}$ der überführten Substanz bei sonst gleichen Bedingungen von der Strömungsgeschwindigkeit unabhängig ist.

Aus dem Ventil tritt das kondensierte Wasser, in dem die mitgeführte Substanz gelöst vorliegt. Zur Aufnahme steht ein graduiertes mit Schellbach-Streifen versehenes Rohr bereit, mit dessen Hilfe und einer Stoppuhr die Strömungsgeschwindigkeit schnell überprüft und erforderlichenfalls reguliert werden kann. Für einen Meßpunkt wird eine Wassermenge von 5 bis 10 ml entnommen. Da die Apparatur ein Totvolumen [12] von etwa

[12] Totvolumen ist das Volumen zwischen Reaktionszelle und Entspannungsventil.

5 ml (bezogen auf die Dichte des Wassers = 1) aufweist, geht jedem Hauptversuch ein Vorversuch voraus, bei dem ebenfalls 5 bis 10 ml Kondensat abgenommen werden. Dadurch wird der Einfluß des Totvolumens eliminiert, zum anderen hat der Vorversuch den Vorteil, daß man in dieser Zeit die Strömungsgeschwindigkeit gut einregeln kann. Bis zum kritischen Punkt ist der Druck in der Gesamtapparatur eine eindeutige Funktion der Temperatur des Wassers im Wasserbehälter. Bei Drucken oberhalb des kritischen Druckes kann man den Gesamtdruck in guter Näherung konstant halten, indem man die Temperatur des Wassers im Wasserbehälter erhöht.

Fehlerbetrachtung

Vorausgesetzt, daß der Bodenkörper definiert und während der Messung unverändert bleibt, können systematische Fehler durch Über- oder Untersättigung in der Reaktionszelle entstehen. Übersättigungen treten als Folge der Diffusion auf. Übersättigungen beruhen auf einer zu hohen Strömungsgeschwindigkeit, die der Reaktionsgeschwindigkeit nicht entspricht [13]. Beide Fehlerquellen können durch konstruktive Maßnahmen abgeschwächt und gemeinsam mit der Wahl der Versuchsbedingungen praktisch eliminiert werden. Die Analysenmethoden für die Bestimmung der überführten Substanz sowie Temperatur- und Druckmessungen wurden durch Eich- und Kontrollmessungen überprüft und so als Quelle systematischer Fehler ausgeschaltet. Die einzelnen Meßgrößen können in folgenden Bereichen streuen:

Reaktionstemperatur: $\pm 2^\circ\text{C}$
 Druck: ± 3 atm (für Drücke unterhalb 100 atm ± 2 atm)
 Menge der überführten Substanz: $\pm 3\%$

IV. Beispiele

1. System $\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O}$

Informationen über die Reaktion zwischen SiO_2 und Wasser erhält man aus der Löslichkeit des Oxyds, die unter Variation von Druck und Temperatur bestimmt wurde. Die entscheidenden experimentellen Arbeiten gehen auf *Morey und Hesselgesser* [14] sowie *Kennedy* [15] zurück. Sie fanden eine Erhöhung der Löslichkeit von SiO_2 in Wasserdampf mit steigendem Druck. Die Versuchsdaten dieser Autoren lassen sich nach *Jas-mund* [16] und *Mosebach* [17] durch die empirische Gleichung [18,19]

$$\log L = m \cdot \log D + b$$

[13] *H. K. Hofmeister, R. von Haeseler u. O. Glemser*, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 64, 513 (1960).

[14] *G. W. Morey u. J. M. Hesselgesser*, Trans. Amer. Soc. mech. Engrs. (ASME) 1951, 865; Econ. Geol. 46, 821 (1951).

[15] *G. C. Kennedy*, Econ. Geol. 45, 629 (1950).

[16] *K. Jas-mund*, Heidelberger Beitr. Mineralog. Petrogr. 3, 380 (1952).

[17] *R. Mosebach*, Neues Jb. Mineralog. Mh. 87, 351 (1955); J. Geology 65, 347 (1957).

[18] L = Löslichkeit von SiO_2 in Wasser [g SiO_2 /kg H_2O]; D = Dichte der Dampfphase; m = Assoziationszahl; b = temperaturabhängige Konstante.

[19] Diese empirische Beziehung kann aus einer von *E. U. Franck*, Z. physik. Chem., N. F. 6, 345 (1956), gegebenen Formel abge-

beschreiben, wobei sich die Assoziationszahl $m = 2$ und damit die naheliegende Formulierung $\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Si}(\text{OH})_4$ ergibt. In Übereinstimmung mit diesem Befund nahmen auch *Franck* [20] und *Wasserburg* [21] die Assoziationszahl $m = 2$ für den gesamten Druckbereich bis zu 2000 bar an. *Wood* [22] hält $m = 2$ bis zu einem Druck von 500 bar für wahrscheinlich, bei höheren Drucken vermutet er größere Assoziationszahlen. Im Gegensatz dazu ist nach *Brady* [23] $m = 3$ für niedere und $m = 2$ für höhere Drücke richtig.

Wir haben die Einwirkung von Wasser auf SiO_2 (Quarz) [24] bei 400 und 500 $^\circ\text{C}$ zwischen 10 und 500 atm studiert. Die Menge des überführten SiO_2 wurde durch photometrische Analyse der im kondensierten Wasser gelösten Kieselsäure als Silicomolybdänblau [25, 26] bestimmt. Es lassen sich noch 0,001 mg SiO_2 /g H_2O ermitteln.

Ergebnisse

In Abbildung 4 sind die Ergebnisse der Messungen bei 400 und 500 $^\circ\text{C}$ in der Form $\log X_{\text{hyd}} = f(\log \rho_{\text{H}_2\text{O}})$ entsprechend Gleichung (6) aufgetragen. Zur Orientierung sind über der Abszisse für einige Dichtewerte die den verschiedenen Temperaturen entsprechenden Druckwerte in atm angegeben. Die Abbildung enthält weiter-

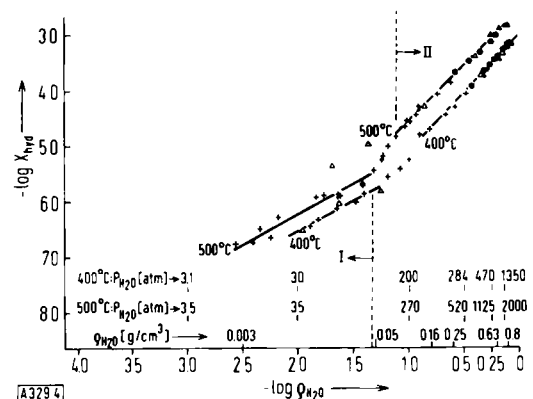


Abb. 4. Löslichkeit von SiO_2 (Quarz) in H_2O (gas/flüssig) bei 400 und 500 $^\circ\text{C}$ in Abhängigkeit von der Dichte des Wassers.

Δ Werte von *Morey und Hesselgesser*
 \circ Werte von *Kennedy*
 $+$ eigene Messungen.

leitet werden. *Franck* formuliert für den Grenzfall hoher Dichten und starker Wechselwirkungen

$$\ln \frac{X_2}{x_2^0} = \frac{V_{2f} P}{RT} + m \ln \frac{K_m}{V}$$

X_2 = Molenbruch des Gelösten; x_2^0 = Molenbruch des gelösten Oxyds unter dem eigenen Dampfdruck; V_{2f} = Molvolumen des Feststoffs; P = Gesamtdruck; m = Assoziationszahl; $\frac{1}{V}$ = Gesamtdichte; K_m = Konstante.

[20] *E. U. Franck*, Z. physik. Chem. N. F. 6, 345 (1956); Angew. Chem. 73, 309 (1961).

[21] *G. J. Wasserburg*, J. Geology 66, 559 (1958).

[22] *J. A. Wood*, Amer. J. Sci. 256, 40 (1958); vgl. aber *G. J. Wasserburg u. J. A. Wood*, Amer. J. Sci. 256, 438 (1958).

[23] *E. L. Brady*, J. physik. Chem. 57, 706 (1953).

[24] *E. Merck*, Darmstadt, zur Analyse, gewaschen und geglüht.

[25] *O. Glemser*: Photometrische Bestimmungsmethoden; Heft I: Wasseranalysen. E. Leitz, Wetzlar 1951.

[26] *J. Boehm*, Mitt. Vereinig. Großkesselbesitzer 27, 150 (1952).

hin die Ergebnisse der Messungen von *Morey* und *Hesselgesser* sowie von *Kennedy*. Die Übereinstimmung der Werte dieser Autoren mit den unsrigen ist gut. Alle Meßergebnisse können daher gemeinsam diskutiert werden. Es treten zwei Dichtebereiche (I, II) auf, in denen durch die Meßpunkte in guter Näherung jeweils eine Gerade (Isotherme) gelegt werden kann. Im Bereich II ist der Anstieg der Löslichkeit mit der Dichte steiler.

Für das Gebiet höherer Drucke ist diese Betrachtung unter Berücksichtigung der Druckabhängigkeit des chemischen Potentials des Bodenkörpers nach Gleichung (4) zu erweitern. In Abbildung 5 sind die Resultate dargestellt. Für den Dichtebereich I setzen wir $r = 1$ und

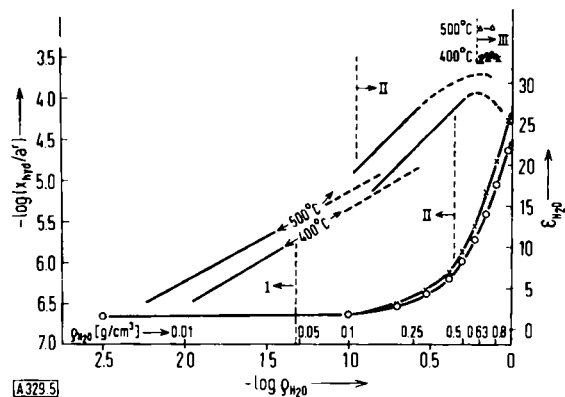


Abb. 5. Löslichkeit von SiO_2 (Quarz) in $\text{H}_2\text{O}_{(\text{gas/flüssig})}$ bei 400 und 500 °C in Abhängigkeit von der Dichte des Wassers. Auswertung der Meßergebnisse unter Berücksichtigung der Druckabhängigkeit des chemischen Potentials und mit der Annahme verschiedener Reaktionen.

Δ Werte von *Morey* und *Hesseltgesser*

● Werte von *Kennedy*

+ Dielektrizitätskonstante ϵ H₂O für 400 °C

o Dielektrizitätskonstante ϵ H_2O für 500 °C.

für $11\ r = 2$. Bis zu einem Druck von etwa 350 atm stimmen die Kurven mit denen der Abbildung 4 praktisch überein. Mit steigendem Druck werden sie stark gekrümmt. Der Abfall geht darauf zurück, daß die Annahme $r = 2$ bei hohen Drucken ungültig wird. Es tritt ein Übergangsgebiet zwischen den Dichtebereichen II und einem weiteren Bereich III auf. In diesem Bereich III erhalten wir mit $r = 1$ einen im Rahmen der Fehlergrenzen parallelen Verlauf der Isothermen zur Abszisse. Für die einzelnen Dichtebereiche können folgende Grenzen angegeben werden, die eine erste Orientierung vermitteln sollen und die mit dieser Einschränkung für verschiedene Temperaturen gelten mögen:

Dichtebereich I bis etwa 0,05 g/cm³

Dichtebereich II von 0,1 bis 0,45 g/cm³Dichtebereich III ab 0,65 g/cm³

Im Übergangsgebiet zwischen I und II beginnt ein Anstieg der Dielektrizitätskonstante (DK) mit der Dichte, wie aus dem Verlauf der in Abbildung 5 eingezeichneten Kurve deutlich wird [27]. Die im Bereich II beobachtete Löslichkeitserhöhung kann auf diesen Anstieg der DK mit der Dichte zurückgeführt werden.

[27] Die Dielektrizitätskonstanten sind einer Arbeit von *Franck* ([20]) entnommen worden.

Bemerkenswert ist, daß die Löslichkeitserhöhung unterhalb einer Dichtegrenze von 0,2 bis 0,3 g/cm³ beginnt, die der Definition „überkritisches Wasser“ zugrunde lag.

Die Werte für die Aggregationszahl r sind geschätzt worden. Diese Schätzung läßt sich mit folgender Überlegung vereinbaren: *Morey et al.* [28] bestimmten die Lösungsenthalpie des Quarzes zwischen 65 und 300 °C bei einem Druck von 1000 atm zu 5,4 kcal/Mol. Wir fanden aus der Temperaturabhängigkeit der Isothermen des Dichtebereiches II eine Lösungswärme des Quarzes von 10,6 kcal pro Formelumsatz. Diese Abschätzung mit nur zwei K_c -Werten ist vertretbar, da jedem K_c -Wert etwa 20 Bestimmungen zugrunde liegen.

Die Angabe kcal/Mol wird vermieden, da aus den Untersuchungen nicht hervorgeht, wieviel Mol des Bodenkörpers an der Reaktion beteiligt waren. Diese Einschränkung gilt auch für den von *Morey* et al. mitgeteilten Wert. Man sieht, daß beide Werte im Verhältnis von etwa 1:2 stehen. Die Bedingungen bei *Morey* entsprachen hinsichtlich der Dichte und des Druckes etwa denen unseres Dichtebereiches III. Vorausgesetzt, daß die Lösungsenthalpie des Quarzes in den Bereichen II und III in kcal/Mol denselben Wert hat und daß im Dichtebereich III ein Mol SiO_2 pro Formelumsatz in Reaktion tritt, folgt für den Dichtebereich II, daß pro Formelumsatz zwei Mol SiO_2 gelöst werden. Dementsprechend wäre für $r_{\text{III}} = 1$ und für $r_{\text{II}} = 2$ zu setzen. Mit diesen Werten für r haben wir in Abbildung 5 $\log(X_{\text{hyd}}/a^r)$ über $\log p_{\text{H}_2\text{O}}$ aufgetragen; X_{hyd} ist der Molenbruch, der mit dem angegebenen Wert für r ermittelt wurde; r_1 wurde ebenfalls = 1 gesetzt.

Aus Abbildung 5 heben sich drei Dichtebereiche I, II und III ab, mit den entsprechenden Assoziationszahlen $m \approx 2$, $m \approx 3$ und $m \approx 1$ [29]. Mit den geschätzten Aggregationszahlen $r_I \approx 1$, $r_{II} \approx 2$, $r_{III} \approx 1$ lassen sich die experimentellen Befunde durch folgende Formulierungen wiedergeben:

	Dichtebereich
(9) $\text{SiO}_2(\text{quarz}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{gas}) \rightleftharpoons \text{Si}(\text{OH})_4(\text{gas})$	I
(10) $2 \text{SiO}_2(\text{quarz}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{gas}) \rightleftharpoons \text{Si}_2\text{O}(\text{OH})_6(\text{gas})$	II
(11) $\text{SiO}_2(\text{quarz}) + \text{H}_2\text{O}(\text{gas}) \rightleftharpoons \text{SiO}(\text{OH})_2(\text{gas})$	III

Si(OH)_{4(gas)} tritt bereits bei Reaktionsbedingungen auf, die annähernd idealem Verhalten in der Gasphase entsprechen. Die anderen Verbindungen sind in der überkritischen Phase gelöst. Ihre Indizierung mit „(gas)“ kann nur verstanden werden, wenn man die überkritische Phase als Gasphase betrachtet. Dies ist aber besonders für die Reaktion nach Gleichung (11) wegen der Dichte von ca. 0,6 g/cm³ problematisch. Es ist deshalb besser, diese Reaktion als Lösungsreaktion anzusehen. Das dabei entstehende „SiO(OH)_{2(gas)}“ wird vermutlich weiter polymerisieren, wobei die Bildung von Oligokieselsäuren [30] des Typs (H₂SiO₃)_x mit x = 5 oder 6 möglich erscheint [31].

[28] G. W. Morey, R. O. Fournier u. J. J. Rowe, *Geochim. cosmo-*
chim. Acta 26, 1029 (1962).

[29] Wie E. U. Franck ([20]), so wählen auch wir ganzzahlige Assoziationswerte m .

[30] R. Schwarz u. K. G. Knauff, Z. anorg. allg. Chem. 275, 190 (1954).

[31] Ein Abkömmling einer ringförmigen Hexakieselsäure $(\text{H}_2\text{SiO}_3)_6$ oder $\text{H}_{16}(\text{Si}_6\text{O}_{18})$ ist z. B. der Beryll $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{Si}_6\text{O}_{18})$.

2. System MoO₃/H₂O

Die Reaktion von MoO₃(fest) mit H₂O(gas) ist bei Wasserdampfdrücken bis zu 1 atm über einen Temperaturbereich von 400 bis 630 °C gut untersucht worden [32, 33]. Nach der Gleichung



bildet sich ein gasförmiges Molybdänhydroxyd. Die Einwirkung von H₂O auf MoO₃ bei höheren Drücken ist noch nicht systematisch erforscht worden. *Van Nieuwenberg* und *Blumendal* [34] waren die ersten, die sich mit diesem Problem beschäftigten. *Elliott* [35] versuchte später zu klären, welche Assoziationszahl bei der Einwirkung von Wasserdampf höheren Druckes auf MoO₃ auftritt. Er gibt die Assoziationszahl $m = 1$ an, teilt aber nicht mit, bis zu welchem Druck diese Zahl gültig sein soll. Seine Experimente lassen hierüber auch keine Schlüsse zu.

Wir haben die Einwirkung von Wasser auf MoO₃ zwischen 380 und 500 °C im Druckbereich von 10 bis 500 atm studiert. Als Bodenkörper diente ein Präparat der Firma Merck, Darmstadt (chemisch rein, zur Analyse). Die Menge des überführten MoO₃ wurde durch zwei Analysenverfahren bestimmt. Bei dem einen Verfahren wurde mit einer 0,005 M Bleinitrat-Lösung die Molybdän-Verbindung unter Bildung von Bleimolybdat gegen Pyridyl-2-azo-resorcin titriert [36]. Das andere Verfahren beruhte darauf, daß Molybdän(VI)-Lösungen mit Thioglykolsäure in schwach saurer Lösung (pH = 3,5 bis 4,5) einen gelben Komplex bilden, der zur photometrischen Bestimmung des Molybdäns gut geeignet ist. Die Extinktion wird bei 365 mμ gemessen [37]. Mit dem titrimetrischen Verfahren sind unter Verwendung einer Vorgabe an Bleinitrat-Lösung bekannten Gehaltes noch 0,2 mg MoO₃ pro Gramm H₂O zu bestimmen. Mit dem photometrischen Verfahren lassen sich bis zu 0,01 mg MoO₃ pro Gramm H₂O ermitteln.

Ergebnisse

In Abbildung 6 sind die Ergebnisse der Messungen bei 500 °C graphisch dargestellt. Von der Dichte 0,05 g/cm³ steigt die Löslichkeit an. Nach einem Übergangsgebiet folgt eine Löslichkeitskurve konstanter Steigung. Diese Kurve beginnt etwa bei einer Dichte von 0,08 g/cm³ und entspricht damit auch den beim SiO₂ beobachteten Verhältnissen. Wir stellen wieder einen Zusammenhang zwischen der Löslichkeit und dem Anstieg der DK mit der Dichte fest. Eine weitere Isotherme wurde bei 440 °C gemessen. Sie stimmt hinsichtlich ihrer Steigung mit der abgebildeten Isotherme überein.

[32] O. Glemser u. R. von Haeseler, Z. anorg. allg. Chem. 316, 168 (1962).

[33] A. Müller, Diplomarbeit, Universität Göttingen, 1962.

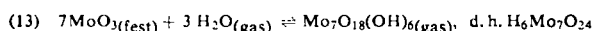
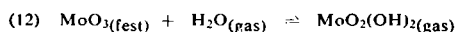
[34] C. J. Van Nieuwenberg u. H. B. Blumendal, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 53, 989 (1931).

[35] G. R. B. Elliott, Dissertation, University of California, 1952.

[36] E. Lassner u. R. Scherf, Z. analyt. Chem. 167, 114, 429 (1959).

[37] F. Will u. J. H. Yoe, Analytic. Chem. 25, 1363 (1953).

Aus Abbildung 6 ergeben sich weiter die Assoziationszahlen $m \approx 1$ bei Dichten bis zu 0,05 g/cm³ und $m \approx 3$ bei Dichten um 0,1 g/cm³. Damit in Einklang sind folgende Formulierungen:



Da massenspektrometrische Untersuchungen am System WO₃/H₂O für gasförmiges Wolframhydroxyd die Aggregationszahl $r = 1$ und damit die Formel WO₂(OH)₂ ergaben [32], ist die gleiche Formulierung für die entsprechende Verbindung im System MoO₃/H₂O sehr wahrscheinlich. Dies gilt jedoch nur für den niedrigen Dichtebereich. Die für den höheren Dichtebereich gewählte Aggregationszahl $r = 7$ ist stöchiometrisch plausibel, weil sie die beobachtete Löslichkeitserhöhung in

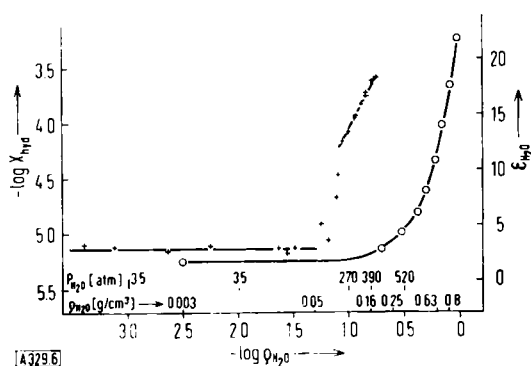


Abb. 6. Löslichkeit von MoO₃ (fest) in H₂O (gas/flüssig) bei 500 °C in Abhängigkeit von der Dichte des Wassers.

○ Dielektrizitätskonstante $\epsilon_{\text{H}_2\text{O}}$

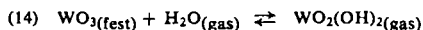
Verbindung mit der gefundenen Assoziationszahl $m = 3$ gegenüber der Reaktion mit der Assoziationszahl $m = 1$ erklärt. Die Aggregationszahl $r = 7$ erlaubt eine Formulierung für das Reaktionsprodukt, die der Formulierung der Isopolymolybdate [Mo₇O₂₄]⁶⁻ analog ist, die beim Ansäuern von Molybdatlösungen entstehen. Tatsächlich zeigen die UV-Absorptionskurven der wäßrigen Lösung, die durch Abschrecken der Reaktionsprodukte bei unseren Untersuchungen erhalten wurde, eine Verschiebung der Absorptionskanten gegenüber einer Monomolybdat-Lösung zu längeren Wellen hin, was mit hoher Wahrscheinlichkeit durch das Auftreten von Heptamolybdat-Ionen erklärt werden kann [38].

Es muß aber doch bemerkt werden, daß sich die experimentellen Ergebnisse auch mit $r = 6$ oder $r = 8$ deuten lassen. Darüberhinaus ist mit dem Auftreten von Heptamolybdat in der abgeschreckten Reaktionslösung noch nicht erwiesen, daß dieses Ion unter den Reaktionsbedingungen vorgelegen hat. Eine endgültige Entscheidung hierüber kann nur auf Grund von Untersuchungen getroffen werden, bei denen die Aktivität des Bodenkörpers verändert wird. Versuche in dieser Richtung sind im Gange.

[38] W. Holznagel, Dissertation, Universität Göttingen, 1961.

3. System $\text{WO}_3/\text{H}_2\text{O}$ [39]

Im Temperaturbereich von 400 bis 1100 °C wurde die Reaktion von WO_3 mit $\text{H}_2\text{O}_{(\text{gas})}$ bei Wasserdampfdrücken bis zu 1 atm studiert [32, 40]. Es entsteht gasförmiges $\text{WO}_2(\text{OH})_2$ gemäß



Die Aggregationszahl $r = 1$ ist durch massenspektrometrische Versuche, wie bereits erwähnt, bewiesen worden.

Für die Druckversuche wurde als Ausgangsmaterial WO_3 (E. Merck, Darmstadt) verwendet. Die überführte WO_3 -Menge läßt sich photometrisch mit Natriumalizarin-3-sulfonat [41] und titrimetrisch auf ähnliche Weise wie MoO_3 bestimmen [42].

Die bei 500 °C und im Druckbereich von 40 bis 400 atm erzielten Meßdaten sind in Abbildung 7 graphisch ausgewertet. Man kann zwei Dichtebereiche unterscheiden.

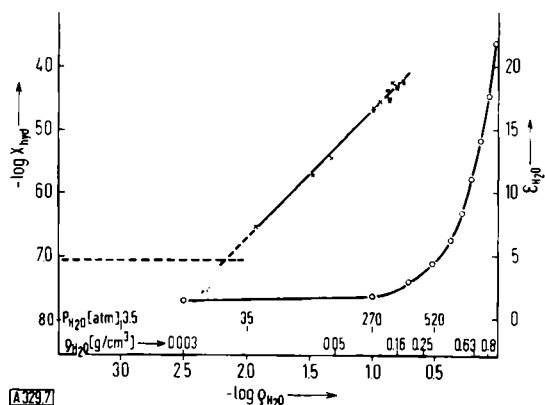
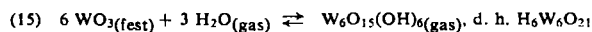


Abb. 7. Löslichkeit von $\text{WO}_{3(\text{fest})}$ in H_2O (gas/flüssig) bei 500 °C in Abhängigkeit von der Dichte des Wassers.

o Dielektrizitätskonstante $\epsilon_{\text{H}_2\text{O}}$.

Bereich I mit $m = 1$ und $r = 1$ ist bis zur Dichte von 0,01 g/cm³ extrapoliert werden. Bereich II ergibt $m = 3$. Auch hier ist ein Zusammenhang zwischen der Löslichkeit und dem Anstieg der DK mit der Dichte festzustellen. Um der stark erhöhten Löslichkeit im Bereich II gerecht zu werden, wählen wir $r = 6$ und formulieren



Die Aggregationszahl $r = 6$ stellt eine Beziehung zu dem beim Ansäuern von Wolframat-Lösungen entstehenden Ion $[\text{HW}_6\text{O}_{21}]^{5-}$ her [43, 44]. Wie jetzt nachgewiesen

[39] O. Glemser u. U. Stöcker, nicht veröffentlicht.

[40] O. Glemser u. H. Ackermann, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

[41] S. N. Sinho u. A. K. Dey, Z. analyt. Chem. 183, 182 (1961).

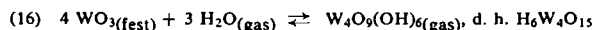
[42] R. Püschel, E. Lassner u. R. Scherf, Z. analyt. Chem. 163, 344 (1958).

[43] G. Jander u. W. Heukeshoven, Z. anorg. allg. Chem. 187, 60 (1930); G. Jander u. H. Witzmann, ibid. 208, 145 (1932); 214, 145 (1933); G. Jander u. F. Exner, Z. physik. Chem., Abt. A 190, 195 (1942).

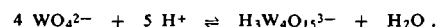
[44] Y. Sasaki, Acta chem. scand. 15, 175 (1961).

werden konnte [45], polymerisiert dieses Ion relativ rasch zu einem Dodekawolframat-Ion, so daß auch hier der Primärreaktion eine Polymerisation folgen kann, wie das weiter oben für „ $\text{SiO}(\text{OH})_2$ “ angenommen wurde.

Man kann das Ergebnis noch anders, mit $r = 4$ deuten, gemäß



Schwarzenbach et al. [46] fanden als erstes kurzlebige Zwischenprodukt beim Ansäuern von Wolframat-Lösungen ein Tetrawolframat-Ion $[\text{H}_5\text{W}_4\text{O}_{16}]^{3-}$, das dem Säuregrad $Z = 1,25$ [47] entspricht und das in noch nicht aufgeklärter Reaktionsfolge in $[\text{HW}_6\text{O}_{21}]^{5-}$ übergeht. Der genannte Säuregrad erlaubt aber auch die Formulierung



die eine Beziehung zu Gleichung (16) herstellt. Die Frage, ob Gleichung (15) oder (16) richtig ist, müssen Versuche beantworten, die uns über die Aggregationszahl r informieren. In beiden Fällen würden der Primärreaktion Kondensations- oder Polymerisationsreaktionen folgen.

V. Schlußbetrachtung

Die Experimente haben gezeigt, daß bei der Einwirkung von Wasser auf SiO_2 , MoO_3 und WO_3 bei höheren Temperaturen in Abhängigkeit von der Dichte der Gas- oder überkritischen Phase verschiedene Reaktionen ablaufen. Betrachten wir die Ergebnisse vom Standpunkt der Transporterscheinungen, dann zeigt sich, daß bei den Reaktionen im Bereich höherer Dichten die pro Volumeneinheit des Transportmediums transportierte Oxydmenge um mehr als 2 Größenordnungen größer ist als bei niederen Dichten. Dieser Befund ist für das Studium des Korrosionsverhaltens der Werkstoffe von Interesse. Er hilft bei der Klärung der Transportvorgänge in der Natur, die beispielsweise für die Lagerstättenbildung von großer Bedeutung sind. Nicht zuletzt eröffnet er präparative Aspekte.

Die vorstehenden Ergebnisse stimmen gut überein mit den Vorstellungen, die man von überkritischem Wasser als elektrolytischem Lösungsmittel entwickelt hat. Die Größe des beobachteten Effektes ist sicher von der spezifischen Wechselwirkung zwischen Oxyd und Wasser abhängig. Voraussetzung aber, daß es zu einem Löslichkeitseffekt kommt, ist die Polarität des überkritischen Wassers. Mit zunehmender Dichte werden sich die elektrolytischen Eigenschaften dieser überkritischen Phase jenen des Wassers bei der entsprechenden Temperatur nähern. Somit wird verständlich, daß bei höheren Drücken die Konzentration des gelösten Stoffes einem Grenzwert zustrebt. Es ist von diesem Gesichtspunkt aber auch verständlich, daß bei höheren Drücken und Temperaturen Verbindungen in der überkritischen Phase

[45] O. Glemser, H. Höltje u. E. Schwarzmann, nicht veröffentlicht.

[46] G. Schwarzenbach, G. Geier u. J. Littler, Helv. chim. Acta 45, 2601 (1962).

[47] Bezeichnungsweise in Übereinstimmung mit der Schule von Sillén.

auftreten, die bereits aus wäßriger Lösung bekannt sind. Experimentell eröffnet dieser Zusammenhang für das Gebiet der Polyanionen die Möglichkeit, mit der Druckmethode in das Gebiet dieser interessanten Verbindungen vorzustoßen. Über die Bestimmung der Reaktionsenthalpie hat man eine Möglichkeit, Bildungsenthalpien dieser Verbindungen festzustellen. Hierzu muß geklärt werden, ob unter den herrschenden Reaktionsbe-

dingungen hydratisierte undissoziierte Moleküle vorliegen oder ob eine Dissoziation in Ionen eingetreten ist. Leitfähigkeitsmessungen könnten hier weiteren Einblick vermitteln.

Herrn Prof. Dr. C. Wagner, Direktor des Max-Planck-Instituts für physikalische Chemie in Göttingen, danken wir sehr für anregende Diskussionen.

Eingegangen am 6. August 1963 [A 329]

Oxydative Kondensationen quartärer phenolischer Basen [*]

VON PROF. DR. B. FRANCK [**], DIPL.-CHEM. G. BLASCHKE UND DIPL.-CHEM. G. SCHLINGLOFF

ORGANISCH-CHEMISCHES INSTITUT DER UNIVERSITÄT GÖTTINGEN UND
INSTITUT FÜR ORGANISCHE CHEMIE DER UNIVERSITÄT KIEL

Herrn Prof. Dr. H. Brockmann zum 60. Geburtstag gewidmet

Einfache phenolische Basen können in Anlehnung an die Biosynthese mit guter Ausbeute oxydativ zu Alkaloiden der Isochinolin-Gruppe kondensiert werden, wenn deren Stickstoff quartär ist. Auf diese Weise wurden mehr als 60 Alkaloide verschiedener Strukturtypen besser zugänglich. Von den zahlreichen möglichen Kondensationen der zwischendurch gebildeten mesomeren Radikale erfolgten dabei nur diejenigen, die zu natürlichen Alkaloiden führen. Die Befunde lassen vermuten, daß die oxydative Kondensation quartärer Basen auch bei der Alkaloid-Biosynthese in der Pflanzenzelle eine Rolle spielt.

1. Einleitung

Gegenwärtig kennt man die Struktur von etwa 1700 natürlichen Alkaloiden. Mehr als 200 davon können in der Pflanzenzelle durch oxydative Kondensation aus einfachen phenolischen Basen entstehen, die sich von der Aminosäure Phenylalanin ableiten [1, 2, 4–8]. Für diese Alkaloide, zu denen auch das Morphin und die Giftstoffe des Tubocurars gehören, gab es noch keine ein-

fachen Synthesen [3]. Die bisher beschriebenen, vieltufigen Synthesen erscheinen trotz ihrer methodischen Meisterschaft als unbefriedigend, sobald man sie mit den Reaktionswegen vergleicht, deren sich die Natur bedient. Von verschiedenen Arbeitskreisen waren zahlreiche Versuche unternommen worden, einfache Vorstufen als tertiäre [9–13], sekundäre [14] oder N-acylierte [15] Basen der Biosynthese entsprechend oxydativ zu Alkaloiden zu kondensieren. In allen Fällen ergab die Kondensation entweder nicht die gewünschten Produkte, oder die Ausbeute lag unter 1 %.

Im Laufe systematischer Untersuchungen in der Reihe der Alkyl- und Benzyl-tetrahydroisochinolin-Alkaloide fanden wir jedoch einen Weg zur Durchführung dieser lange gesuchten biogeneseähnlichen Alkaloidsynthesen,

[*] Nach Vorträgen auf dem Symposium International de Chimie Organique der Société Chimie de Belgique am 15. Juni 1962 in Brüssel, auf dem XIX. IUPAC-Congress am 11. Juli 1963 in London, auf einer Gordon-Research-Conference am 2. August 1963 in New Hampton, sowie an mehreren amerikanischen Universitäts- und Forschungsinstituten.

[**] Anschrift: Institut für Organische Chemie der Universität Kiel.

[1] R. Robinson: The Structural Relations of Natural Products. Clarendon Press, Oxford 1955.

[2] K. Mothes u. H. R. Schütte, Angew. Chem. 75, 265, 357 (1963).

[3] E. E. van Tamelen, Fortschr. Chem. org. Naturstoffe (Wien) 19, 242 (1961).

[4] D. H. R. Barton u. T. Cohen in: Festschrift Prof. Dr. A. Stoll. Birkhäuser, Basel 1957, S. 122.

[5] E. Leete, S. Kirkwood u. L. Marion, Canad. J. Chem. 30, 749 (1952).

[6] F. Faltis, L. Holzinger, P. Ita u. R. Schwarz, Ber. dtsch. chem. Ges. 74, 79 (1941).

[7] A. R. Battersby, Quart. Rev. (chem. Soc. London) 15, 259 (1961); Proc. chem. Soc. (London) 1963, 189.

[8] H. G. Boit: Ergebnisse der Alkaloid-Chemie bis 1960. Akademie-Verlag, Berlin 1961.

[9] C. Schöpf u. K. Thierfelder, Liebigs Ann. Chem. 497, 22 (1932).

[10] R. Robinson u. S. Sugawara, J. chem. Soc. (London) 1932, 789.

[11] F. L. Pyman, J. chem. Soc. (London) 95, 1266 (1909).

[12] D. H. R. Barton u. G. W. Kirby, Proc. chem. Soc. (London) 1960, 392; J. chem. Soc. (London) 1962, 806; D. H. R. Barton, G. W. Kirby, W. Steglich u. G. M. Thomas, Proc. chem. Soc. (London) 1963, 203.

[13] J. Knabe, Angew. Chem. 70, 576 (1958).

[14] J. Harley-Mason, J. chem. Soc. (London) 1953, 1465.

[15] H. Plieninger, persönliche Mitteilung; A. Feinauer, Dissertation, Universität Heidelberg, 1958.