

größere Reaktionsfähigkeit verursacht. Eine willkommene Bestätigung dieser Darstellung des Sachverhaltes wurde inzwischen durch Versuche mit E. Keller⁸⁾ gewonnen, bei denen sich ergab, daß man den durch schroffes Abkühlen fixierten Zustand feinster Verteilung des Siliciums im Aluminium-Regulus wieder rückläufig machen kann, wenn man diesen Regulus nachträglich unter seinen Schmelzpunkt erhitzt, wodurch das Silicium zur Bildung von weit größeren und viel weniger reaktionsfähigen Krystallen veranlaßt wird.

215. J. D'Ans und J. Löffler: Metalloxyde und Ätznatron.

(Eingegangen am 22. April 1930.)

Zur Darstellung der wasser-freien Verbindungen der Alkalioxyde mit den Metalloxyden, z. B. Aluminate, Ferrite, Chromite, Zinkate, Titanate usw., in wasser-freier Form sind eingehender nur die Umsetzungen zwischen geschmolzenen Alkalcarbonaten und den Oxyden untersucht worden. Nur wenn die Oxyde genügend stark saure Eigenschaften haben und die angewandten Umsetzungs-Temperaturen hoch genug waren, sind die Resultate eindeutig, da dann die rückläufige Reaktion durch das abgespaltene Kohlendioxyd wenig in Erscheinung tritt. Bei der Anwendung von Ätznatron statt Soda zeigt es sich, daß der Wasserdampf weniger störend ist als das CO₂. Wir haben eine Methode ausgearbeitet, die es erlaubt, den Reaktionsverlauf zwischen Metalloxyden und Alkalihydroxyden quantitativ zu verfolgen. Das Prinzip der Methode beruht darauf, die bei der Umsetzung: $x\text{MeO}_y + z\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_z\text{Me}_x\text{O}_{(y+1)}$ + H₂O entwickelte Wasserdampf-Menge quantitativ zu bestimmen¹⁾, und außerdem durch eine geeignet gewählte Auflösungs-Methode die Menge an Metalloxyd zu erfassen, die in Reaktion getreten war. Die eine oder andere Bestimmung allein genügt nicht, um das Versuchs-Ergebnis eindeutig auszuwerten und die Zusammensetzung der gebildeten Verbindung abzuleiten.

Die verwendete Apparatur bestand aus einem senkrecht gestellten Röhrenofen von 20 cm Länge, in dem ein Porzellanrohr befestigt war. In diesem befand sich das Reaktionsgefäß aus Nickel, ein 13 cm langes, einseitig unten zugeschweißtes Rohr, das so aufgehängt war, daß der obere Rand sich in der kälteren Zone befand. Nur so konnte das sehr unangenehme Herauskriechen des geschmolzenen Ätznatrons vermieden werden. Das durchgesaugte Gas (Luft, Stickstoff oder Sauerstoff) trat, nachdem es vorher nacheinander einen Natronkalk-Turm, eine Waschflasche mit Schwefelsäure und einen Phosphorpanoxyd-Turm passiert hatte, unten in das Porzellanrohr ein. An das obere Ende des Porzellanrohres waren angeschlossen: ein U-Rohr mit Phosphorpanoxyd, in dem das abgespaltene Wasser zur Wägung gebracht wurde, dann 2 Waschflaschen mit Schwefelsäure und ein Rohr mit Calciumchlorid zum Schutz des Panoxydes. In dem Nickel-Gefäß wurde das Ätznatron geschmolzen und dann in dem Bestimmungs-Apparat

⁸⁾ Dissertat., Techn. Hochschule München, 1925.

¹⁾ Bloxam, Journ. chem. Soc. London 14, 143 [1861], hat bereits bei den Umsetzungen von geschmolzenem NaOH mit SiO₂ und B₂O₃ die Bildung des Orthosilicates und -borates durch den Gewichtsverlust der Schmelze nachgewiesen.

selbst, um ganz sicher zu gehen, bei 800° vollständig entwässert²⁾). Nach dem Erkalten wurde das Oxyd in das Reaktionsgefäß eingeführt und nun wieder erhitzt, bis die gesamte neugebildete Wassermenge im Phosphorpentooxyd aufgefangen war.

Nimmt man zu diesen Versuchen einmal das Ätzalkali, ein andermal das Oxyd im Überschuß, so wird man mit ziemlicher Eindeutigkeit feststellen können, ob eine oder mehrere Verbindungen des Oxydes mit dem Alkalioxyd in der Schmelze existenzfähig sind. Man wird beachten müssen, daß eine solche Doppelverbindung bei dieser Arbeitsweise nicht gefunden werden kann, wenn sie außerordentlich stark wasser-empfindlich ist und das Gleichgewicht ganz nach links verschoben erscheint. Solche Verbindungen lassen sich eventuell nur mittels der Alkalioxyde selbst darstellen.

Bei unserer Arbeitsweise wird nur das alkali-reichste bzw. alkali-ärmste Doppeloxyd sicher gefaßt, die Feststellung von Zwischenverbindungen bleibt zweifelhaft, es sei denn, daß sie sich durch ihre besonderen Eigenschaften erkennen und trennen lassen.

Die Schmelzen werden mit kaltem Wasser gelöst, worauf die Löslichkeit der zurückbleibenden Oxyde in geeignet gewählten Säuren untersucht wurde. Es gelang fast stets, Lösungs-Bedingungen zu finden, bei denen das ursprüngliche Oxyd unlöslich war, während ein anderer Teil, der immer im einfachen äquivalenten Verhältnis zur entwickelten Wassermenge stand, aufgelöst werden konnte. Es war somit ermittelt: aus der entwickelten Wassermenge die Anzahl Mole Ätznatron, die in Reaktion getreten war, und außerdem die Anzahl Mole Oxyd, die „aufgeschlossen“, also eine Doppelverbindung eingegangen, waren. Nur bei der Kieselsäure versagt dieser Teil der Methode, da die gebildeten Silicate wasser-löslich sind.

Untersucht wurden die folgenden Systeme; die festgestellten Verbindungen sind in der Tabelle mit angeführt:

$\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$	Na_4SiO_4	$\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$
$\text{Na}_2\text{O-ZrO}_2$	Na_2ZrO_3	$\text{Na}_2\text{O-Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$, Na_2FeO_4
$\text{Na}_2\text{O-TiO}_2$	Na_4TiO_4 , $\text{Na}_8\text{Ti}_5\text{O}_{14}$, $\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11}$?	$\text{Na}_2\text{O-Cr}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$? Na_2CrO_4 , $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
$\text{Na}_2\text{O-CeO}_2$	Na_2CeO_3	$\text{Na}_2\text{O-ZnO}$	—
$\text{Na}_2\text{O-ThO}_2$	—	$\text{Na}_2\text{O-MgO}$	—

Zu dieser Tabelle sei noch gesagt, daß bei der Kieselsäure, bei der Untersuchung des Schmelzdiagrammes des binären Systems, außer den bekannten Silicaten Na_4SiO_4 , Na_2SiO_3 und $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ noch das Pyrosilicat $\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ gefunden wurde. Es sei noch erwähnt, daß sowohl das Orthosilicat wie das Pyrosilicat aus ihren Schmelzen gut krystallisieren³⁾. Über das Schmelzdiagramm des binären Systems $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ und des ternären $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ wird an anderer Stelle berichtet werden. Zinkate existieren als

²⁾ Le Blanc u. Bergmann, B. 42, 4729 [1909], haben die Einwirkung verschiedener Metalle auf geschmolzenes NaOH und KOH (Le Blanc u. O. Weyl, B. 45, 2300 [1912]) untersucht. Neben der Bildung der betr. Metallocyde, die unter H_2 -Entwicklung vor sich geht, konnte die Zusammensetzung evtl. gebildeter Alkalioxyd-Metallocydr-Verbindungen nicht einwandfrei ermittelt werden.

³⁾ s. dagegen Gmelin-Kraut, 8. Aufl., Nr. 21, S. 871 [1928].

Bodenkörper in einer Ätznatron-Schmelze nicht. Bemerkenswert ist daher die Zinkat-Bildung in wäßrigen Ätznatron-Lösungen. Die Ferrit- und Chromit-Schmelzen nehmen Sauerstoff auf; es bilden sich Ferrate und Chromate, im letzteren Fall bei Überschuß an Chromoxyd sogar Bichromat. Die Verhältnisse entsprechen ganz der wohluntersuchten Manganat-Bildung^{4).}

Die Untersuchungsmethode läßt sich auch auf ternäre Systeme anwenden. Man kann das Verhalten von Verbindungen gegen Ätzalkalien untersuchen. So gibt z. B. das Zirkonsilikat $ZrSiO_4 + 2NaOH \rightarrow Na_2ZrSiO_5$.

Zum Vergleich und zur Bestätigung unserer Befunde mit NaOH sind beim ZrO_2 und TiO_2 auch Versuche über das Verhalten der Oxyde gegenüber geschmolzener Soda ausgeführt worden. Hier sei nur so viel erwähnt, daß bei der Versuchs-Temperatur von 850° die Metazirkoniat-Bildung durch CO_2 von 1 Atm. vollständig rückgängig gemacht wird. Für TiO_2 hat Niggli die Bildung eines Orthotitanates in einer Soda-Schmelze nicht nachweisen können. Ebenso wurde von uns beobachtet, daß eine Schmelze von $Na_2SiO_3 + Na_2ZrO_3$ bei 850° unter der Einwirkung von CO_2 Soda bildet, wobei Natrium-Zirkonsilikat, Na_2ZrSiO_5 , entsteht. Es treten hier also interessante Gleichgewichte auf, die vom CO_2 -Partialdruck abhängig sind.

Endlich sei noch auf die interessante Beobachtung verwiesen, daß in den TiO_2 - Na_2CO_3 -Schmelzen eine doppelte Schichtbildung auftritt.

Einzelheiten sind in dem folgenden experimentellen Teil beschrieben. Es ist beabsichtigt, die Abhängigkeit der Gleichgewichte vom CO_2 -Partialdruck in den verschiedenen Systemen zu verfolgen, ebenso die Chromat- und Ferrat-Bildung in sauerstoff-haltiger Atmosphäre und endlich die Untersuchungen auszudehnen auf das Kaliumhydroxyd.

Beschreibung der Versuche.

SiO_2 .

In der Literatur sind die folgenden Natriumsilicate als sicher beständig erwähnt: Na_4SiO_4 , Na_2SiO_3 , $Na_2Si_2O_5$. Zahlreiche Silicate der älteren Literatur⁵⁾ sind durch die Arbeit von Morey und Bowen⁶⁾ als nicht existenzfähig nachgewiesen worden. Die zahllosen Hydrate der Natriumsilicate interessieren uns hier nicht. P. Niggli⁷⁾ untersuchte die Gleichgewichte zwischen Na_2CO_3 , CO_2 und SiO_2 .

Die Frage, ob noch ein an Na_2O reicheres Silicat als das Orthosilikat möglich ist, war noch nicht beantwortet. Um dies zu prüfen, wurde SiO_2 mit großem Überschuß an NaOH zur Reaktion gebracht und die entstehende Wassermenge gewogen. Hierbei wurde ungemahlener Quarz angewandt, da gemahlener so heftig reagierte, daß das Pulver durch die ganze Apparatur zerstäubt wurde.

1.2 g SiO_2 (20 Millimol) reagierten mit 7 g wasser-freiem NaOH (175 Millimol) bei 700° unter Entbindung von 0.667 g H_2O (37 Millimol) oder pro Mol SiO_2 1.85 Mol. H_2O . Bei 800° wurden 1.89 Mol. H_2O pro Mol. SiO_2 gefunden.

⁴⁾ Askenasy u. Klonowsky, Ztschr. Elektrochem. 16, 104—115 [1910]; Moles u. Crespi, Ztschr. physikal. Chem. 100, 337 [1922].

⁵⁾ s. Gmelin-Kraut, 8. Aufl., Nr. 21, S. 871 [1928].

⁶⁾ Journ. physical Chem. 28, 1167 [1924].

⁷⁾ Ztschr. anorgan. Chem. 98, 241—326 [1916].

Die Reaktion verläuft also nicht ganz stöchiometrisch gemäß der Gleichung $\text{SiO}_2 + 4 \text{NaOH} = \text{Na}_4\text{SiO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$, der Betrag von 2 Mol. Wasser wird nicht ganz erreicht, wahrscheinlich wirkt das Wasser schon bei sehr kleinen Partialdrücken der Orthosilicat-Bildung entgegen, so daß praktisch in der Schmelze ein Gleichgewicht $2 \text{Na}_4\text{SiO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Na}_4\text{Si}_2\text{O}_7 + 2 \text{NaOH}$ besteht, wobei die in der Schmelze vorhandenen Natriumsilicate durchaus undefiniert sind. Ein Natriumsilicat, das noch basischer wäre als das Orthosilicat, existiert also in Ätznatron-Schmelzen nicht.

ZrO_2 .

Über das System $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZrO}_2$ liegen die widersprechendsten Angaben vor⁸⁾. Es war bekannt, daß ZrO_2 durch Schmelzen mit Ätzalkalien „aufgeschlossen“ wird, und eine Verbindung mit dem Natron eingeht. Das ZrO_2 , das beim Lösen der Schmelze zurückbleibt, ist in verd. warmer Salzsäure löslich, wogegen das ursprüngliche Material, ein gegläutetes ZrO_2 , in der Säure praktisch unlöslich ist. Bei einem teilweisen Aufschluß ist also die Menge des in verd. Salzsäure löslichen ZrO_2 ein Maß für die Menge des „aufgeschlossenen“ ZrO_2 . Alles Alkali des Metazirkoniats geht bei einer Extraktion mit kaltem Wasser in Lösung. Das Auslaugen muß mit kaltem Wasser durchgeführt werden, in heißem Wasser altert das säure-lösliche ZrO_2 zu rasch und wird schwerlöslich.

Versuche ergaben: 2.464 g ZrO_2 (20 Millimol) mit einem großen Überschuß an NaOH (6 g) setzten 0.3634 g (20.2 Millimol), bei einem anderen Versuch 0.3630 g H_2O in Freiheit. Das Zirkonoxyd war (nach dem Lösen der Schmelze in Wasser) vollständig in 10-proz. HCl löslich.

Das Molverhältnis von säure-löslichem ZrO_2 zu entbundenem Wasser ist gleich 1 : 1.01, mithin die Formel des an Na_2O reichsten Zirkoniats $\text{Na}_2\text{O}, \text{ZrO}_2$. Um festzustellen, ob an ZrO_2 reichere Verbindungen bestehen, wurden Versuche mit ZrO_2 im Überschuß durchgeführt.

2.278 g NaOH (57 Millimol) wurden mit 7.0 g ZrO_2 (57 Millimol) erhitzt. 0.4594 g H_2O wurden freigemacht. In 10-proz. HCl waren löslich 3.094 g ZrO_2 (25 Millimol). Vom angewandten NaOH hatten sich 89.6 % an der Reaktion beteiligt.

Auch so war nur ein Metazirkoniat entstanden. Hierbei ist die Voraussetzung gemacht, daß bei den in Frage kommenden Temperaturen das zunächst entstehende Metazirkoniat imstande ist, mit dem überschüssigen ZrO_2 zu reagieren, was in Anbetracht der hohen Schmelzpunkte sowohl des Natriumzirkoniates wie des Zirkonoxyds nicht sicher ist.

[Es wurde also noch folgender Versuch gemacht: Zirkonoxyd und Scda wurden im Verhältnis 2:1 innig gemischt, in einem verschlossenen Tiegel aus ZrO_2 langsam auf 1450° erhitzt und $1\frac{1}{2}$ Stde. bei dieser Temperatur gehalten. Die Analyse ergab, daß sich während dieser Zeit 30 % des Na_2O verflüchtigt hatten. Im Rückstand verhielten sich wieder Na_2O zu salzsäure-löslichem ZrO_2 wie 1 : 1.002.

⁸⁾ Scherer, Pogg. Ann. 1, 59, 482 [1843]; Hjortdahl, Compt. rend. Acad. Sciences 61, 175 [1865]; Michel-Levy u. L. Bourgeois, Compt. rend. Acad. Sciences 94, 813 [1882]; Ouvard, Compt. rend. Acad. Sciences 112, 1444 [1891]; Venable u. Clarke, Journ. Amer. chem. Soc. 18, 434 [1896].

Es läßt sich keine Spur eines Dizirkonates finden, selbst nicht bei Temperaturen, bei denen das Na_2O schon einen recht hohen Partialdruck besitzt.

Ein absoluter Beweis, daß ein Orthozirkonat nicht existiert, ergibt sich aus obigen Versuchen allerdings nicht. Zu diesem Zweck müßte das Schmelzpunkts-Diagramm der an Na_2O reichen Schmelzen genau festgelegt werden. Die hierbei auftretenden Schwierigkeiten sind erhebliche. Das Zirkonat ist hygroskopisch.

Zirkonoxyd reagiert mit Soda unter Bildung von Zirkoniat, und zwar besonders leicht bei einem Molverhältnis 1 : 1. Steigert man die Menge Soda, so wird die Reaktion schwächer; bei großem Überschuß bleibt sie fast vollständig aus. Man findet stets etwas weniger säure-lösliches ZrO_2 als der Formel $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{ZrO}_2$ — berechnet aus dem CO_2 -Verlust — entspräche.

1 Mol. ZrO_2 wurde mit 1 Mol. Na_2CO_3 sehr innig gemischt und in einem Platintiegel im elektrischen Ofen 1 Stde. auf etwa 950° erhitzt. Der Gewichtsverlust ergab, daß 0.76 Mol. CO_2 ausgetrieben waren. In 10-proz. Salzsäure waren löslich 0.74 Mol. ZrO_2 . — 1 Mol. ZrO_2 mit 2 Mol. Soda, ebenso behandelt, ergab einen CO_2 -Verlust entsprechend 0.52 Mol. und lösliches ZrO_2 0.49 Mol.

Vom Molverhältnis $\text{ZrO}_2 : \text{Na}_2\text{CO}_3 = 1 : 4$ an machte sich bei der angewandten Versuchs-Anordnung die Größe der Einwage auf den Verlauf der Reaktion bemerkbar, und zwar war mit steigender Einwage die Reaktion schwächer.

5 g einer Mischung von 1 Mol. ZrO_2 und 4 Mol. Na_2CO_3 gaben nach 5-stdg. Erhitzen auf 950° 0.35 Mol. CO_2 ab, während 2 g derselben Mischung in gleicher Zeit 0.7 Mol. CO_2 , bezogen auf 1 Mol. ZrO_2 , verloren und 0.54 Mol. ZrO_2 salzsäure-löslich werden ließen.

Schon aus diesen qualitativen Versuchen bei etwa 950° ist zu entnehmen, daß die Umsetzung von Na_2CO_3 mit dem ZrO_2 unter Abspaltung von CO_2 vom Partialdruck des CO_2 abhängig ist; höhere Konzentration des Kohlendioxyds in der Gasphase muß also die Reaktion $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{ZrO}_2 = \text{Na}_2\text{ZrO}_3 + \text{CO}_2$ in rückläufigem Sinne verlaufen lassen, wie dies bei 1 Atm. CO_2 bei 950° der Fall ist.

1 Mol. ZrO_2 wurde mit 1 Mol. Na_2CO_3 sehr innig gemischt und im Platinenschiffchen 4-mal je 1 Stde. im getrockneten reinen CO_2 -Strom auf 950° erhitzt. Das Gemisch blieb während dieser Zeit gewichtskonstant. Danach wurde die Mischung 3-mal je 1 Stde. im trocknen Luftstrom auf 950° erhitzt. Sie verlor während dieser Zeit insgesamt 0.85 Mol. CO_2 . Nun wurde eine Probe herausgenommen und analysiert: Das Verhältnis von salzsäure-löslichem zu -unlöslichem ZrO_2 ergab sich zu 0.72 : 0.28. Der Rest wurde wiederum in CO_2 -Strom 2-mal je 1 Stde. auf 950° erhitzt. Nach dem ersten Erhitzen bereits war eine Gewichtszunahme zu verzeichnen, die 0.6 % über dem berechneten Gewicht $\text{ZrO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ lag und blieb beim zweiten Erhitzen gewichtskonstant. Das etwas höhere Gewicht ist wohl so zu erklären, daß infolge des oftmaligen Erhitzens eine Sonderung eingetreten war, so daß die zur Bestimmung des Verhältnisses ZrO_2 löslich : ZrO_2 unlöslich entnommene erste Probe nicht ganz dem wahren Durchschnitt entsprach.

Das Zirkonoxyd reagiert mit Soda offenbar nur in dem Maße wie die Dissoziation der Soda fortschreitet. Am günstigsten hierfür liegen die Verhältnisse beim Molverhältnis Soda zu ZrO_2 wie 1 : 1, da diese Mischung nicht zum Schmelzen kommt und dem Entweichen der Kohlensäure den geringsten Widerstand entgegengesetzt. Das Na_2ZrO_3 ist in einer Soda-Schmelze schwer löslich.

TiO₂.

In der älteren Literatur⁹⁾ finden sich die folgenden Verbindungen erwähnt: $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{TiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{TiO}_2$, $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{TiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{TiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{TiO}_2$. Eine umfassende Arbeit über das System $\text{Na}_2\text{O} - \text{TiO}_2 - \text{CO}_2$ stammt von P. Niggli¹⁰⁾. Er beschrieb genau das Salz $\text{Na}_8\text{Ti}_6\text{O}_{14}$, das in Gleichgewichten mit einer CO_2 -Atmosphäre das alkali-reichste Titanat ist, die titansäure-reichste Verbindung soll dagegen mindestens 3TiO_2 auf $1\text{Na}_2\text{O}$ haben.

Wir fanden das Orthotitanat $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{TiO}_2$, ferner die beiden Verbindungen $4\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{TiO}_2$ und $\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{TiO}_2$. Ob die letzte eine stöchiometrische Verbindung oder ein an Na_2O gesättigter Mischkristall ist, bleibe dahingestellt.

Die benutzte Titansäure wurde aus TiCl_4 -Lösung durch Ammoniak gefällt, chlor-frei gewaschen und bei etwa 800° geäugt. Die Trennung der „aufgeschlossenen“ von der „unaufgeschlossenen“ Titansäure konnte mit 10-proz. Oxalsäure gut durchgeführt werden.

Titansäure reagiert mit überschüssigem NaOH genau wie Kieselsäure nicht quantitativ, sondern nur bis zu einem Gleichgewichtszustand.

I. 6.4 g NaOH (160 Millimol), mit 1.602 g TiO_2 (20 Millimol) 5 Stdn. auf 800° erhitzt, ergaben 0.6976 g H_2O (36.6 Millimol) oder bei einem anderen Versuch 0.6752 g H_2O (37.6 Millimol), und alles TiO_2 war in 10-proz. Oxalsäure beim Kochen klar löslich.

1 Mol. TiO_2 treibt aus überschüssigem NaOH 1.94 bzw. 1.87 Mol. H_2O aus.

II. 7 g TiO_2 (87.5 Millimol), mit 1.1748 g NaOH (29.4 Millimol) 5 Stdn. auf 800° erhitzt, ergaben 0.2488 g H_2O (13.82 Millimol). An der Reaktion hatten sich 94.2 % des NaOH beteiligt. In 10-proz. Oxalsäure waren löslich 1.382 g TiO_2 (17.2 Millimol).

In dieser Schmelze mit überschüssigem TiO_2 war das Verhältnis von Na_2O zu „aufgeschlossenem“ TiO_2 wie 1.382 : 1.72, d. h. wie 4 : 5.

Da sich in der Literatur oft die Verbindung $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{TiO}_2$ erwähnt findet (auch P. Niggli (l.c.) hält ihre Existenz für bewiesen), wurde folgender Versuch gemacht:

III. Ein Gemisch der Zusammensetzung $1\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{TiO}_2$ wurde bei ca. 1100° klar geschmolzen und dann langsam abgekühlt. Diese Schmelze ließ zunächst mehrere Millimeter lange Nadeln auskristallisieren und wurde bei etwa 900° vollständig fest. Von einer solchen Schmelze gingen von insgesamt 100 Mol. in 10-proz. Oxalsäure in Lösung 35.8 Mol. TiO_2 und 29.4 Mol. Na_2O , in Oxalsäure unlöslich waren 29.0 Mol. TiO_2 und 5.7 Mol. Na_2O . Der unlösliche Rückstand bestand aus großen, verhältnismäßig gut ausgebildeten Kristallen (Nadeln). In der Lösung ergab sich ein Molverhältnis von $\text{Na}_2\text{O} : \text{TiO}_2$ wie 0.82 : 1.0, also wieder rund 4 : 5, im Rückstand ein solches von 0.2 : 1.0 oder $\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{TiO}_2$.

CeO₂.

In der Literatur findet sich lediglich die Bemerkung von Mixter¹¹⁾, daß CeO₂ mit Na_2O_2 kein Zeichen einer Reaktion gibt.

Das für unsere Versuche benutzte Cerioxyd wurde aus einer reinen, von bunten Erden freien Ceri-ammonium-nitrat-Lösung als Oxalat gefällt und bei 1000° zum Dioxyd verglüht. In 10-proz. Salzsäure ist es auch nicht spurenweise löslich.

⁹⁾ E. Mallard, Compt. rend. Acad. Sciences **75**, 473 [1872]; R. Bunsen, A. **138**, 289 [1865]; P. J. Holmquist, Bull. Geol. Inst. Upsala **3**, 211 [1898]; S. Motylewski, Ztschr. anorgan. Chem. **88**, 413 [1904]; P. P. Smith, Ztschr. anorgan. Chem. **87**, 332 [1903]; Cormimboeuf, Compt. rend. Acad. Sciences **115**, 824 [1892].

¹⁰⁾ P. Niggli, Ztschr. anorgan. Chem. **98**, 241—326 [1916].

¹¹⁾ Amer. Journ. Science **27**, 393—397 [1909].

Überschüssiges NaOH reagiert mit CeO₂ sehr langsam erst bei 950—1000°. Läßt man jedoch das wasser-freie NaOH auf überschüssiges CeO₂ wirken, so reagiert überraschenderweise das CeO₂ mit dem NaOH quantitativ unter Bildung von Na₂CeO₃ und H₂O.

5 g CeO₂ (28 Millimol) reagierten bei 900° mit 0.9822 g NaOH (24.6 Millimol) unter Bildung von 0.2166 g H₂O (12.0 Millimol). In 10-proz. Salzsäure waren löslich 1.995 g CeO₂ (11.6 Millimol).

H₂O: salzsäure-löslichem CeO₂ verhält sich also wie 1 : 0.967, sehr nahe 1 : 1. An der Reaktion hatten sich 98 % des NaOH beteiligt.

Damit ist die Existenz eines Natriumcerates Na₂CeO₃ festgelegt.

ThO₂.

Reinstes Thordioxyd reagierte mit NaOH auch bei 850—1000° nicht.

Al₂O₃.

Über die Verbindungen des Aluminiums mit Natriumoxyd ist viel gearbeitet worden. Als erster beschrieb wohl G. v. Schaffgotsch¹²⁾ ein Aluminat, als er Al₂O₃ mit Na₂CO₃ glühte und den CO₂-Verlust bestimmte. Die sehr reiche Literatur, die sich insbesondere mit der Aluminat-Bildung in wässriger Lösung beschäftigt, ist in den Handbüchern ausreichend referiert. Die Reaktion von Soda mit Aluminiumoxyd bei höheren Temperaturen wurde später oft untersucht¹³⁾. Angegeben werden die Verbindungen Na₂Al₂O₄ und Mischkristalle, ferner wird eine alkali-reichere Verbindung vermutet.

Unsere Versuche ergaben keinen Anhaltspunkt für die Existenz eines Orthoaluminates. Sie sind aber nicht genügend ausgedehnt worden, um dessen Existenz im Schmelzfluß unbedingt verneinen zu können. Al₂O₃ reagiert mit geschmolzenem wasser-freiem NaOH unter Bildung von Na₂Al₂O₄. Das zu den Versuchen verwendete Al₂O₃ wurde durch Verglühen von reinstem Al(NO₃)₃ bei 900° dargestellt. In 5-proz. Salzsäure ist es praktisch unlöslich, nach dem Schmelzen mit NaOH jedoch löslich. Zu beachten ist, daß ein derartiges, durch Verglühen von Nitrat dargestelltes Al₂O₃ stark Wasser anzieht, so daß es nur über P₂O₅ vollständig wasser-frei erhalten werden kann. Bei etwa 600° beginnt die Reaktion zwischen Al₂O₃ und NaOH, die sowohl bei überschüssigem Ätznatron wie bei überschüssigem Al₂O₃ im gleichen Sinne verläuft.

I. 1.06 g Al₂O₃ (10.4 Millimol) ergaben in 4 Stdn. bei 800° mit 4 g NaOH (100 Millimol) 0.1918 g H₂O (10.6 Millimol), und alles war in 5-proz. Salzsäure löslich. Auf 1 Mol. Al₂O₃ wurden 1.02 Mol. H₂O abgespalten. — II. 5 g Al₂O₃ (49 Millimol), mit 1.342 g NaOH (33.6 Millimol) 6 Stdn. auf 800° erhitzt, ergaben 0.3014 g H₂O (16.7 Millimol), und 1.720 g Al₂O₃ (16.8 Millimol) waren in 5-proz. Salzsäure löslich. 1 Mol. ausgetriebenes H₂O entspricht 1.005 Mol. lösliches Al₂O₃.

Das Orthoaluminat dürfte nur als Hydrat beständig sein; solche werden von Goudrian¹⁴⁾ beschrieben: 4Na₂O, 3Al₂O₃, 16H₂O und 4Na₂O, Al₂O₃, 10H₂O. Beide bilden stark inkongruente Lösungen.

¹²⁾ Pogg. Ann. **48**, 117 [1838].

¹³⁾ G. Mallard, Compt. rend. Acad. Sciences **75**, 473 [1872]; R. C. Wallace, Ztschr. anorgan. Chem. **68** [1909]; P. Niggli, Ztschr. anorgan. Chem. **98**, 241—326 [1916]; Matignon, Compt. rend. Acad. Sciences **177**, 1290—1293 [1923]; Feld, Ztschr. anorgan. Chem. **39**, 174 [1926]. ¹⁴⁾ Koningl. Akad. Wetensch. **28**, 1191—1205 [1920].

Fe_3O_3 .

Ferrite sind nach verschiedenen Verfahren dargestellt worden¹⁵⁾: Nach der Reaktion $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{Na}_2\text{Fe}_2\text{O}_4 + \text{CO}_2$ wurde es von Schaffgotsch¹⁶⁾ und Salm-Horstmar¹⁷⁾ beobachtet. Auf Grund dieser Reaktion wurde dann später von Löwig ein Verfahren zur Überführung von Soda in Ätznatron beschrieben. Beschrieben wurden außerdem die Verbindungen¹⁸⁾ $3\text{Na}_2\text{O}$, $5\text{Fe}_2\text{O}_3$ und $2\text{Na}_2\text{O}$, $2\text{Fe}_2\text{O}_3$, 2FeO_3 , die aus Ätznatron und Eisen an der Luft entstehen. Die Bildung des Natriumferrates beim Erhitzen von Fe_2O_3 mit Alkalien unter Aufnahme von Luft-Sauerstoff wurde von E. Fremy¹⁹⁾ und Rosell²⁰⁾ beobachtet. Über anderweitige Darstellungsmethoden von Ferrat s. die Handbücher.

Die eigenen Versuche wurden nur unternommen, um die Anwendbarkeit der ausgearbeiteten Methode zu zeigen. Es wurde bei 900° , je 1-mal in Stickstoff-, Luft- und Sauerstoff-Atmosphäre, gearbeitet. Bei den Versuchen in oxydierender Atmosphäre ist natürlich die Temperatur von größtem Einfluß auf den Grad der Sauerstoff-Aufnahme, da der Sauerstoff-Druck des Ferrats mit steigender Temperatur stark ansteigt. Die Ferrat-Bildung wird durch einen Überschuß an NaOH begünstigt. Eine Schwierigkeit bei den Versuchen bildete die leichte Angreifbarkeit auch des geglühten Eisenoxyds durch Säuren jeder Art, mit 1-proz. Salzsäure kann man aber „aufgeschlossenes“ Eisenoxyd von „unaufgeschlossenem“ trennen. Das Eisenoxyd war durch Glühen bei 800° aus Eisenoxydhydrat (mit Ammoniak gefällt) hergestellt. Beim Kochen mit 1-proz. Salzsäure gingen in 15 Min. nur Spuren in Lösung.

In Stickstoff-Atmosphäre bildet sich sowohl bei der Anwendung von überschüssigem Ätznatron als auch bei der von überschüssigem Eisenoxyd nur das Ferrit $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$.

I. 1.957 g Fe_2O_3 (12.3 Millimol) reagierten in Stickstoff-Atmosphäre bei 900° mit 5 g NaOH (125 Millimol) unter Bildung von 0.244 g H_2O (13.5 Millimol). Bei den Versuchen bildete sich stets nebenbei eine kleine Menge Ferrat, leicht zu erkennen an der Farbe der wäßrigen Lösung. Der mit Wasser ausgelaugte Rückstand war in 1-proz. HCl löslich bis auf einen kleinen Rest, der sich als NiO erwies. — II. 5 g Fe_2O_3 (29.6 Millimol), mit 1.2106 g NaOH (30.5 Millimol) in Stickstoff-Atmosphäre 5 Stdn. bei 900° erhitzt, ergaben 0.2468 g H_2O (13.7 Millimol). In 1-proz. HCl waren löslich 2.110 g Fe_2O_3 (13.3 Millimol). Von dem angewandten Ätznatron hatten sich 91 % an der Reaktion beteiligt.

Beim Überleiten von Luft bildet sich zum Teil Ferrit, zum Teil Ferrat.

I. 1.542 g Fe_2O_3 (9.66 Millimol), mit 7 g NaOH (175 Millimol) in Luft 5 Stdn. auf 900° erhitzt, ergaben 0.2254 g H_2O (12.5 Millimol). Sobald man den kalten Tiegel-Inhalt in Wasser brachte, entwickelte sich heftig Sauerstoff unter Ausscheidung von flockigem Fe_2O_3 . Von der Bestimmung des gebildeten Ferrates wurde vorläufig Abstand genommen. Alles Fe_2O_3 war in 1-proz. HCl löslich. Wenn man annimmt, daß nur die beiden Verbindungen $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$ und Na_2FeO_4 sich gebildet hatten, wären auf Grund der entwickelten Wassermengen von den angewandten 9.66 Millimol Fe_2O_3 6.8 als Ferrit, 2.86 als Ferrat in Reaktion getreten. — II. 6 g Fe_2O_3 (37.6 Millimol), mit 1.060 g NaOH (26.5 Millimol) in Luft 5 Stdn. auf 900° erhitzt, ergaben 0.2152 g H_2O (11.94 Millimol); in 1-proz. HCl waren löslich 1.687 g Fe_2O_3 (10.55 Millimol), davon wären 9.15 Millimol als $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$ und 1.40 Millimol als Na_2FeO_4 gebunden.

¹⁵⁾ Löw, Ztschr. analyt. Chem. 9, 463 [1870]; J. van Bemmelen u. Klobbie, Journ. prakt. Chem. [2] 46, 497 [1892]. ¹⁶⁾ Pogg. Ann. 48, 117 [1838].

¹⁷⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 55, 349 [1852].

¹⁸⁾ Th. Wallace u. A. Flek, Journ. chem. Soc. London 119, 1839—1860 [1922].

¹⁹⁾ A. III, 12 [1844].

²⁰⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 17, 760 [1895].

In einer Sauerstoff-Atmosphäre wird der Gehalt an Na_2FeO_4 größer.

I. 8 g NaOH (200 Millimol), mit 1.020 g Fe_2O_3 (6.39 Millimol) 5 Stdn. in Sauerstoff-Atmosphäre auf 900° erhitzt, ergaben 0.1516 g H_2O (8.42 Millimol). Alles Fe_2O_3 war in 1-proz. HCl löslich. Von den angewandten 6.39 Millimol waren 4.35 Millimol als Na_2FeO_4 und 2.04 Millimol als Na_2FeO_4 gebunden. — II. 5 g Fe_2O_3 (31.3 Millimol), mit 0.790 g NaOH (19.76 Millimol) 5 Stdn. in Sauerstoff-Atmosphäre auf 900° erhitzt, ergaben 0.1730 g H_2O (9.6 Millimol). In Salzsäure waren löslich 1.259 g Fe_2O_3 (7.88 Millimol). Von den in Reaktion getretenen 7.88 Millimol Fe_2O_3 waren 6.15 Millimol als Ferrit, 1.73 Millimol als Ferrat gebunden.

Cr_2O_3 .

Über die Verbindungen des Cr_2O_3 mit Na_2O widersprechen sich die Literatur-Angaben; sie beschäftigen sich nur mit den bekannten grünen Lösungen des Chromhydroxyds in Natronlauge.

Die Reaktion des Cr_2O_3 mit NaOH wurde in Stickstoff- und Sauerstoff-Atmosphäre untersucht. Als Ausgangsmaterial wurde ein reines, bei etwa 900° geglühtes Chromoxyd verwendet. Bei Abwesenheit von Sauerstoff reagiert Cr_2O_3 mit geschmolzenem Ätnatron lediglich unter Entwicklung von Wasser. Es war jedoch nicht möglich, ein Lösungsmittel zu finden, das die Trennung von „aufgeschlossenem“ und „unaufgeschlossenem“ Cr_2O_3 ermöglicht hätte.

I. 6 g NaOH (150 Millimol), in Stickstoff-Atmosphäre mit 1.520 g Cr_2O_3 (10 Millimol) 5 Stdn. auf 900° erhitzt, ergaben 0.2442 g H_2O (13.5 Millimol) und 1.0 Millimol Cr_2O_3 als wasser-lösliches Chromat. Eine geringe Menge Cr_2O_3 ging auch als Chromit in Lösung und wurde durch Ammoniak vom Chromat getrennt. Aus der entwickelten Wassermenge würde sich ungefähr die Formel $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ ergeben, wenn man annimmt, daß alles Cr_2O_3 reagiert hätte. — II. 10 g Cr_2O_3 (65.8 Millimol), mit 0.7446 g NaOH (18.6 Millimol) 5 Stdn. in Stickstoff-Atmosphäre auf 900° erhitzt, ergaben 0.1592 g H_2O (8.85 Millimol). 93 % des NaOH hatten mit dem Cr_2O_3 unter Bildung von Chromit reagiert. Nur 0.23 Millimol Chromat waren entstanden.

Über die Bildung eines Chromites des Natriums kann also kein Zweifel bestehen, nur kann aus diesen Versuchen die Formel $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ aus den angegebenen Gründen nicht mit absoluter Sicherheit abgeleitet werden.

Cr_2O_3 und NaOH reagieren in Sauerstoff-Atmosphäre unter Bildung von Chromat bzw. Bichromat.

I. 8 g NaOH (200 Millimol) mit 1.52 g Cr_2O_3 (10 Millimol), 5 Stdn. bei 800° in einer Sauerstoff-Atmosphäre erhitzt, ergaben eine Wassermenge von 0.3552 g (19.7 Millimol), und alles Cr_2O_3 war als Chromat wasser-löslich: $2\text{Cr}_2\text{O}_3 + 8\text{NaOH} + 3\text{O}_2 = 4\text{Na}_2\text{CrO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$. — II. 5 g Cr_2O_3 (32.9 Millimol), mit 1.6336 g NaOH (40.8 Millimol) 5 Stdn. auf 800° in Sauerstoff-Atmosphäre erhitzt, ergaben eine Wassermenge von 0.3506 g (19.5 Millimol), d. h. 95.5 % des NaOH hatten sich an der Reaktion beteiligt. Die wäßrige Lösung zeigte deutlich die Farbe des Bichromats. Es gingen in Lösung 1.704 g Cr_2O_3 (11.2 Millimol). Von diesen waren 8.2 Millimol als Na_2CrO_4 , 1.5 Millimol als $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ gebunden.

Diese Bildung des Bichromates ist sehr bemerkenswert. Nach den Angaben von Stanley²¹⁾ soll es bei 800° bei einem Druck von 1 Atm. Sauerstoff nicht mehr beständig sein. Man kann nur annehmen, daß eine Schmelze des Bichromates in Chromat einen wesentlich geringeren Sauerstoff-Partial-

²¹⁾ Chem. News 54, 194 [1886].

druck hat. In Übereinstimmung hiermit gelingt die vollständige Überführung von $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ in Na_2CrO_4 und Cr_2O_3 nur bei hohem Glühen auf dem Gebläse.

MgO.

Verbindungen des MgO mit Na_2O wurden bis über 800° nicht gefunden.

ZnO.

Ein wasser-freies Zinkat ist nur von Rolla und Salani²²⁾ erwähnt worden, die die Zersetzungsspannung von geschmolzenem NaOH nach Zusatz von metallischem Zink bestimmten. Die von ihnen beobachteten Erscheinungen lassen sich jedoch auch durch eine Löslichkeit von ZnO in der Schmelze erklären. In Übereinstimmung mit Goudrian²³⁾ wurde gefunden, daß ZnO mit wasser-freiem NaOH nicht reagiert, bzw. daß die wasser-haltigen Zinkate beim Trocknen in NaOH und ZnO zerfallen.

I. 5 g NaOH und 0.854 g ZnO ergaben in 3 Stdn. bei 600° keine nennenswerte Wassermenge. — II. 5 g NaOH mit 10 % H_2O lösten 1.0 g ZnO leicht auf; wurde jedoch alles Wasser durch Erhitzen ausgetrieben, so fiel alles ZnO wieder aus, was durch Abschöpfen der überstehenden Schmelze leicht festgestellt werden konnte.

In der Schmelze, die man nach der Einwirkung von Zink-Metall auf Natriumhydroxyd, wobei Wasserstoff entweicht, erhält, und die Na_2O enthalten muß, ist das ZnO offenbar deutlich löslich. Nach dem Lösen der Schmelze in Wasser findet man wohl ausgebildete Krystalle von Zinkoxyd (Pyramiden), in denen nur noch Spuren (0.5 % Na_2O) enthalten sind.

216. Fritz Mayer und Heinrich Günther: Über 2.7-Dimethyl-anthrachinon¹⁾.

(Eingegangen am 8. Mai 1930.)

Chr. Seer²⁾ gibt gelegentlich einer Arbeit über alkylierte Anthrachinone eine Übersicht über Dimethyl-anthrachinone und Dimethyl-anthracene. Danach haben sich eine ganze Anzahl Forscher um das 2.7-Dimethyl-anthrachinon bemüht und finden für solches, das aber meist konstitutionell nicht sichergestellten Synthesen entstammt, Schmelzpunkte von 155—169°. Unsere Bemühung zu seiner Darstellung baut sich auf die Kondensation von β -Methyl-phthalsäure mit Toluol auf. Dazu war der Besitz größerer Mengen dieser Säure notwendig. Die ersten Versuche ließen auf das Studium der Oxydation von Methyl-naphthalinen mit Ozon hinaus. β -Methyl-naphthalin ergibt nur Phthalsäure, dagegen liefern 2.6- wie 2.7-Dimethyl-naphthalin die gesuchte Säure, aber in so geringen Mengen, daß an eine präparative Verwendung dieser Methode nicht zu denken war. Andererseits gelang es unter Verwendung des technisch leicht zugänglichen 1-Methyl-3-nitro-4-amino-benzols und unter Benutzung teilweise bekannter

²²⁾ Gazz. chim. Ital. **52**, II 286—313 [1922].

²³⁾ Koningl. Akad. Wetensch. **28**, 159—169 [1920].

¹⁾ Heinrich Günther, Studien in der Anthrachinon-Reihe, Dissertat. Frankfurt a. M., 1929.

²⁾ Monatsh. Chem. **32**, 143 [1911].