

## 214. Gustav F. Hüttig und Kyril Dimoff: Die Bildung von Alkali-metasilicaten aus festen Ausgangsstoffen (Über Reaktionen fester Stoffe, 131. Mittell. \*).

(Mit Röntgenaufnahmen von Otto Hnevkovsky.)

[Aus d. Institut für Anorgan. u. Analyt. Chemie d. Deutschen Techn. Hochschule Prag.]  
(Eingegangen am 30. Oktober 1942.)

Der Verlauf der Bildung fester Stoffe durch Addition zweier fester Ausgangsstoffe war in dem letzten Jahrzehnt Gegenstand zahlreicher Untersuchungen<sup>1)</sup>. Unberücksichtigt blieben hierbei als Reaktionspartner die Alkaliverbindungen, insbesondere auch die Alkalioxyde in bezug auf die Silicatbildung. Abgesehen von den allgemeineren Fragen der Reaktionskinetik interessieren die ersten Zustände dieser Vorgänge die glastechnologisch bedeutsame Gemengeverdichtung<sup>2)</sup>, die letzten Zustände die Herstellung verschiedenartig gekennzeichnete Präparate des Wasserglases. In einer Beziehung hierzu stehen die Untersuchungen von Kröger und Fingas<sup>3)</sup>, von Hedvall und Mitarbeitern<sup>4)</sup>, allenfalls auch von Zintl und Mitarbeitern<sup>5)</sup>. Im nachfolgenden wird über Beobachtungen berichtet, die an Gemengen von Kieselsäure und Alkalioxyden bzw. Stoffen, aus welchen diese entstehen können, im Verlaufe einer Erhitzung, welche keinesfalls auch nur zum Schmelzen etwaiger Zwischenprodukte auslangt<sup>6)</sup>, gemacht wurden.

Die Ausgangsstoffe waren: Kieselsäure: a) ein geglühter und gewaschener, für analytische Zwecke bestimmter Quarzsand von Dr. Th. Schuchardt, Görlitz, mit 99.69%  $\text{SiO}_2$ . Dieser Sand wurde vor seiner Verwendung in einer Achatmühle fein gemahlen und die durch ein Sieb mit 10 000 Maschen/qcm hindurchgehende Fraktion verwendet. — b) Eine uns von der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt, Frankfurt a. M., in dankenswerter Weise überlassene Kieselsäure, welche sich als röntgenamorph erwies und deren elektronenmikroskopische Untersuchung kettenartige Anhäufungen mit Primärteilchen vom Durchmesser etwa  $1 \cdot 10^{-6}$  cm anzeigte. Der röntgenamorphe Charakter blieb auch bei einem Erhitzen im Vak. in der Dauer von 80 Min. auf 505° bzw. 765° erhalten. Natriumcarbonat: a) Die wasserfreie Soda pro analysi von Merck. — b) Ein Natriumcarbonat, das aus dem Natriumhydrogencarbonat (vergl. unten) durch 20-stdg. Erhitzen im Trockenschrank bei 140° mit nachheriger analytischer Kontrolle der Umsetzungsvollständigkeit hergestellt wurde. — Natriumhydrogencarbonat war das Präparat „Natriumbicarbonat pro analysi von Merck“. — Natriumoxyd: Für die Überlassung dieses Präparats sind wir gleichfalls der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt, Frankfurt a. M., zu Dank verpflichtet. Es besitzt einen hohen Reinheitsgrad („weißes Natriumoxyd“) und liegt in Form kleiner Kügelchen von etwa 1 mm Durchmesser vor. Als Kaliumcarbonat wurde dasjenige von Merck verwendet.

\* ) 130. Mittell.: G. F. Hüttig u. H. H. Bludau, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **250**, 36 [1942].

<sup>1)</sup> Vollständiges Literaturverzeichnis bei G. F. Hüttig, Kolloid-Ztschr. **99**, 266 [1942].

<sup>2)</sup> G. Keppeler, Glastechn. Ber. **7**, 135 [1929]; H. Freytag, U. R. Hofmann u. K. Endell, Glastechn. Ber. **19**, 185 [1941].

<sup>3)</sup> C. Kröger u. E. Fingas, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **225**, 1 [1935].

<sup>4)</sup> J. A. Hedvall, Festschrift B. Almgren, S. 323 [1938].

<sup>5)</sup> E. Zintl u. W. Morawietz, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **236**, 372 [1938]; E. Zintl u. H. Leverkus, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **243**, 1 [1939].

<sup>6)</sup> Vergl. a. das Schmelzdiagramm in Gmelins Handbuch der anorgan. Chemie, 8. Aufl., Natrium (Syst.-Nr. 21), S. 879.

Die Mischungen der Kieselsäure mit der basischen Komponente wurden durch 16-stdg. Schütteln der beiden Einwaagen in einer Pulverflasche auf einer automatischen Mischvorrichtung hergestellt. Hierauf wurde das Gemisch in einer Reibschale  $\frac{1}{2}$  Stde. an der Luft gerieben und dann während 80 Min. bei 140° getrocknet. Aus diesem Produkt wurden unter dem gleichen Druck Preßlinge von dem Querschnitt 3×5 mm (die Länge ergab sich mit 20—40 mm) hergestellt; das Gewicht des Preßlings ergab die Einwaage für die betreffende Versuchsreihe. — Ein etwas abgeändertes Verfahren war bei den unter Beteiligung des sehr hygroskopischen Natriumoxyds entstandenen Mischungen notwendig. — Ein Zermahlen in der von Zintl und Morawietz<sup>7)</sup> beschriebenen Vakuumkugelmühle ergab nicht den gewünschten Erfolg. Infolgedessen wurde so verfahren, daß eine Menge Natriumoxyd rasch eingewogen und in eine mit wasserfreiem Benzol angefüllte Porzellanreibschale gekippt und hierauf zermahlen wurde. Hierzu wurde die gewünschte vorausberechnete Einwaage der Kieselsäure zugesetzt, neuerlich gemahlen und dann das Gemisch vollständig in das Reaktionschiffchen übergeführt; das mitgegangene Benzol ließ sich leicht durch Absaugen im Vak. entfernen.

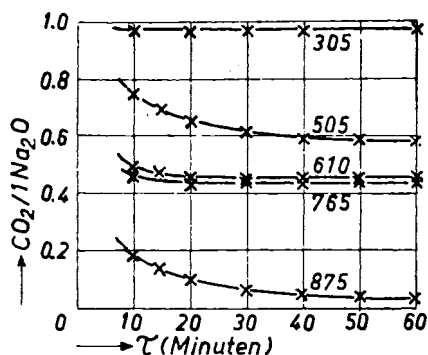
Die eingewogenen Mischungen befanden sich in dem Goldschiffchen, das seinerseits in einem horizontal gestellten Rohr, dem „Reaktionsraum“ lagerte. Das Erhitzen erfolgte in zwei verschiedenen Versuchsanordnungen. Die Versuchsanordnung A ermöglichte ein Erhitzen im Vak. und eine nach dem Tensi-Eudiometer-Prinzip<sup>8)</sup> fortlaufende Angabe der abgegebenen Gasmenge aus der jeweiligen Druckablesung. Hier bestand der Reaktionsraum aus einem Quarzglasrohr, dessen aus dem Heraeus-Ofen herausragendes Ende vermittels eines gekühlten Schliffes an die übrige Apparatur (Manometer, Vakuumleitung) angeschlossen war; das Volumen der Gesamt-Apparatur betrug 388.2 ccm. Das Goldschiffchen war an dem Schutzrohr des Thermoelementes hängend genau in der Mitte des Ofens angebracht. Die Schmelzstelle des Thermoelementes befand sich unmittelbar über der Mitte der Substanz, die Ableitung der Drähte war in die auf das Schliffstück aufgesetzte Glaskappe eingeschmolzen. Die Versuchsanordnung B diente dem Erhitzen der Substanz in einem Gasstrom. Hier bestand der Reaktionsraum aus einem beiderseits offenen Porzellanrohr, dessen mittlerer Teil durch einen Silicistabofen hindurchging. An dem einen Ende erfolgte der Eintritt des gereinigten Gases auf dem Wege über ein für das betreffende Gas geeichtes Kapometer bzw. das Zutropfen des Wassers aus einer Bürette; in dem letzteren Fall wurden die beiden aus dem Ofen herausragenden Rohrenden (Eintritt und Austritt des Wasserdampfes) mit Heizmänteln umgeben. Zu Beginn des Versuches wurde das mit der Substanz beschickte Goldschiffchen entgegen der Stromrichtung des Gases in den bereits auf die konstante Temperatur vorgeheizten Ofen eingeschoben. Der Versuch wurde abgeschlossen, indem die Gaszufuhr abgesperrt, trockne Luft durch das Porzellanrohr gesaugt und das Schiffchen wieder in den kalten Teil herausgezogen wurde<sup>9)</sup>.

<sup>7)</sup> Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **236**, 394 [1938].

<sup>8)</sup> G. F. Hüttig, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **114**, 161 [1920].

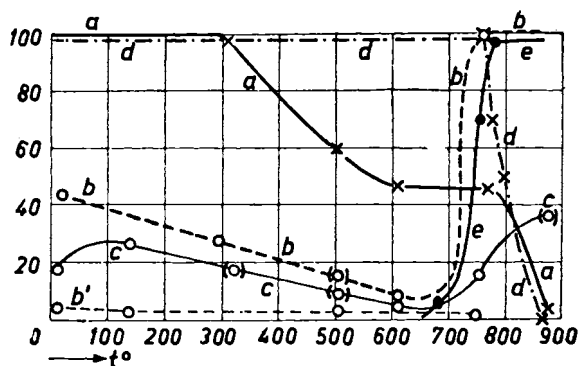
<sup>9)</sup> Die Einzelheiten der beiden Anordnungen der Eichungen und Wirkungsweise sind an Hand von Abbildungen ausführlich beschrieben bei K. Dimoff, Dissertat., Deutsche Technische Hochschule, Prag 1942.

Bei einer vollständigen Untersuchung wurden von dem Reduktionsprodukt das Gewicht (Gewichtverlust gegenüber Einwaage), das Röntgenogramm, die Hygroskopizität und die Löslichkeit in Wasser bestimmt. Die Hygroskopizitätsbestimmungen erfolgten so, daß ein Teil des bei der Reaktion resultierenden Preßlings in ein Wägegglas eingewogen wurde und dieses in einen Exsiccator, der sich in einem Ultrathermostaten nach Höppler bei der Temperatur von  $24.30^\circ$  befand, über 10-proz. Schwefelsäure gestellt und nach bestimmter Zeit die Gewichtszunahme bestimmt wurde. Die Löslichkeitsbestimmungen erfolgten so, daß in einem Becherglas ein Teil des Preßlings (etwa 0.2 g) mit 100 ccm Wasser übergossen und bei Zimmertemperatur 3 Std. zeitweilig gerührt wurde; der unlösliche Rückstand wurde mit einem Blaubandfilter abfiltriert, verglüht und gewogen. Die Röntgenaufnahmen erfolgten mit der Kupferstrahlung  $K_\alpha$ .



Abbild. 1.

Die Ergebnisse der in der Anordnung A mit einem molaren Gemenge (1:1) von Natriumcarbonat (Merck) und amorpher Kieselsäure ausgeführter Versuchsreihen sind in den Abbild. 1 und 2 wiedergegeben.



Abbild. 2.

Die Einwaagen betragen 0.6 g. Der Abbild. 1 entnimmt man die im Verlaufe einer Versuchsreihe jeweils noch in dem Bodenkörper enthaltene Anzahl Mole  $\text{CO}_2$  je 1 Mol  $\text{Na}_2\text{O}$  (Ordinate). Auf der Abszisse ist die Zeit ( $= \tau$  Min.) aufgetragen, die seit dem Einschieben des Ausgangsproduktes in dem auf

konstante Temperatur ( $=t$ ) angeheizten Ofen verstrichen war. Bei jeder Kurve ist diese konstante Temperatur der betreffenden Versuchsreihe vermerkt. Spätestens von der 60. Min. an wird keine weitere merkliche  $\text{CO}_2$ -Abgabe beobachtet. In der Abbild. 2 sind die Ergebnisse so dargestellt, daß auf der Abszisse die Temperaturen  $t$  eingetragen sind und auf der Ordinate einige Eigenschaften, welche das Reaktionsprodukt nach der 80. Min. zeigte. Die Kurve  $a$  bezieht sich auf die in dem Bodenkörper noch vorhandene Menge  $\text{CO}_2$ , wobei die zu Versuchsbeginn in der Einwaage enthaltene  $\text{CO}_2$ -Menge  $= 100$  gesetzt ist. Die Kurve  $b$  gibt die Anzahl % der insgesamt vorhandenen Kieselsäure an, welche bei den Löslichkeitsversuchen in Lösung gingen. Die Kurve  $b'$  gibt das in der gleichen Weise bestimmte Löslichkeitsverhalten der gleichen Menge Kieselsäure ohne Natriumcarbonatzusatz. Die Kurve  $c$  gibt an, wieviel % Wasser (bezogen auf die Einwaage zu dem Hygroskopizitätsversuch) bei den Hygroskopizitätsuntersuchungen nach Ablauf von 2 Stdn. aufgenommen wurden. Diese Wasseraufnahme wurde bei jedem Präparat nach 1, 2, 4, 8 und 24 Stdn. festgestellt und erwies sich mit ausreichender Näherung als mit der Zeit proportional ansteigend. Bei den Kurven  $b$  und  $c$  bedeuten die in der Abbildung geklammert eingetragenen Punktbezeichnungen, daß die Dauer der Vorerhitzung etwas von 80 Min. abwich und diese Punkte zu einem strengen Vergleich nicht mehr herangezogen werden dürfen. Die Kurven  $d$  und  $e$  beziehen sich auf die Röntgenogramme; die Ordinaten der Kurve  $d$  geben die schätzungsweise beurteilte Intensität einer charakteristischen Interferenzlinie des  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und in gleicher Weise die Kurve  $e$  diejenige einer charakteristischen Interferenzlinie des  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . Weder hier noch sonstwo wurden Linien beobachtet, welche nicht den Ausgangsstoffen oder dem  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  angehören würden. Die allgemeine Schwärzung des Untergrundes und ebenso die Schärfe der Linien wiesen bei den verschiedenen Präparaten keine nennenswerten Unterschiede auf. Die Farbe war bei den nicht vorerhitzten und bei den über  $850^\circ$  vorerhitzten Präparaten weiß. Die Vorerhitzung zwischen  $505^\circ$  und  $765^\circ$  führte zu grauen oder grau-stichigen Präparaten mit einem maximalen Grauehalt bei  $610^\circ$ . Die Härte und Festigkeit steigen bei der Vorerhitzung in dem Temperaturintervall von  $505$ — $610^\circ$  an, um dann wieder etwas abzusinken. Bei höheren Temperaturen, etwa oberhalb  $610^\circ$ , macht sich bei Verwendung von  $\text{Na}_2\text{O}$  eine Verflüchtigung von  $\text{Na}_2\text{O}$  deutlich bemerkbar. Bei den Versuchen mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  gab die tensi-eudiometrisch und gravimetrisch durch Gewichtsverlust festgestellte  $\text{CO}_2$ -Abgabe gute Übereinstimmung.

Eine Zusammenfassung aller Ergebnisse ist in der Tafel gegeben. Dasselbst ist in der 1. Kolonne die laufende Nummer des Versuches und in der 2. Kolonne die zur Mischung verwendeten Präparate und das stöchiometrische Mischungsverhältnis angegeben; hier bedeutet  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (M) die wasserfreie Soda von Merck und  $\text{SiO}_2$  amph das amorphe Kieselsäurepräparat. Die 3. Kolonne bringt die Bezeichnung der Versuchsanordnung, die 4. Kolonne die Versuchstemperatur ( $=t$ ) und die 5. Kolonne die Dauer ( $=\tau$  Min.) der Erhitzung des Gemisches. In der 6. Kolonne ist das Gas angegeben, welches während der Erhitzung über das Gemisch strömte; die Strömungsgeschwindigkeit ist überall die gleiche, nämlich  $9.6 \text{ l Gas/l Stde.}$  In der 7. Kolonne sind für diejenigen Fälle, in denen das Endprodukt röntgenometrisch untersucht wurde, die krystallisierten Stoffe angegeben, die durch ihre Interferenzlinien nachweisbar waren; ist eine Verbindung ein-

geklammert, so bedeutet das, daß ihre Interferenzlinien nur sehr schwach zu sehen waren. In der 8. Kolonne ist schließlich die Anzahl Mole  $\text{CO}_2$  angegeben, die je 1 Mol  $\text{Na}_2\text{O}$  in dem Bodenkörper bei Beendigung des Versuches vorhanden waren.

Tafel.

Nr.	Ausgangsmischung	Anordnung	t	$\tau$	Fremdgas	Röntgenlinien	n
1	1 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ (M) : 1 $\text{SiO}_2$ amph	A	305	80	---		0.98
2	desgl.	A	505	80	---	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	0.59
3	desgl.	A	610	80	---	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	0.47
4	desgl.	A	765	80	---	$\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; $\text{Na}_2\text{SiO}_3$	0.43
5	desgl.	A	875	80	---	$\text{Na}_2\text{SiO}_3$	0.03
6	desgl., $\text{SiO}_2$ vorerhitzt *)	A	505	80	---		0.55
7	desgl., $\text{SiO}_2$ vorerhitzt *)	A	610	80	---		0.51
8	desgl., $\text{SiO}_2$ kryst.	A	505	80	---		1.00
9	1 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ (M) : 0.2 $\text{SiO}_2$ amph	A	505	80	---		0.59
10	1 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ (M) : 5 $\text{SiO}_2$ amph	A	505	80	---		0.51
11	1 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ (M) : 1 $\text{SiO}_2$ amph	A	765	80	*)		0.38
12	2 $\text{NaHCO}_3$ : 1 $\text{SiO}_2$ amph	A	505	80	---		0.95
13	desgl.	A	765	80	---		0.71
14	1 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ (M) : 1 $\text{SiO}_2$ amph	B	775	10	Luft *)	$\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; $\text{Na}_2\text{SiO}_3$	0.30
15	desgl.	B	785	10	Luft *)		0.25
16	desgl.	B	800	10	Luft *)	$(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ ; $\text{Na}_2\text{SiO}_3$	0.07
17	desgl.	B	505	80	$\text{N}_2$		0.57
18	desgl.	B	765	80	$\text{N}_2$		0.004
19	2 $\text{NaHCO}_3$ : 1 $\text{SiO}_2$ amph	B	505	80	$\text{N}_2$		0.70
20	1 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ (M) : 1 $\text{SiO}_2$ amph	B	295	80	$\text{CO}_2$		0.94
21	desgl.	B	505	80	$\text{CO}_2$		0.62
22	desgl.	B	645	80	$\text{CO}_2$		0.47
23	desgl.	B	765	80	$\text{CO}_2$		0.003
24	desgl.	B	505	80	$\text{H}_2\text{O}$		0.42
25	desgl.	B	765	80	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{SiO}_3$	0.00
26	1 $\text{Na}_2\text{O}$ : 1 $\text{SiO}_2$ amph	B	305	80	Luft *)		---
27	desgl.	B	510	80	Luft *)	$\text{Na}_2\text{O}$ ; $\text{Na}_2\text{SiO}_3$	---
28	desgl.	B	660	80	Luft *)	$(\text{Na}_2\text{O})$ ; $\text{Na}_2\text{SiO}_3$	---
29	desgl.	B	765	80	Luft *)	$\text{Na}_2\text{SiO}_3$	---
30	1 $\text{K}_2\text{CO}_3$ : 1 $\text{SiO}_2$ amph	A	505	80	---		0.56
31	desgl.	A	765	80	---		0.29
32	desgl.	B	505	80	$\text{N}_2$		0.43
33	1 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ *) : 1 $\text{SiO}_2$ amph	B	505	80	$\text{N}_2$		0.56

\*) Ergänzungen zur Tafel: Bei Nr. 6 wurde die amorphe Kieselsäure vor der Bereitung der Mischung während 80 Min. auf  $750^\circ$  und bei Nr. 7 während 80 Min. auf  $670^\circ$  vorerhitzt. — Bei Nr. 11 blieb das von dem Bodenkörper abgegebene Kohlendioxyd nicht in der Versuchsanordnung (Reaktionsraum), sondern wurde dauernd abgesaugt, so daß der Gasdruck niemals über 0.1 mm Hg stieg. — Die Versuche 14, 15 und 16 und ebenso die Versuche 26 bis 29 wurden in ruhender Luft ausgeführt. Bei den mit Natriumoxyd ausgeführten Versuchen zeigte sich eine starke Schädigung des Goldschiffchens, so daß an dessen Stelle bei den Versuchen 30, 31 und 32 ein Eisenschiffchen gleicher Dimensionen verwendet wurde. — Bei Nr. 33 wurde die unter b) angeführte aus  $\text{NaHCO}_3$  hergestellte Soda der Mischung zugeführt.

Den Kurven der Abbild. 1 und ebenso der Kurve a der Abbild. 2 entnimmt man, daß bei einem ansteigenden Erhitzen eines Gemisches  $1 \text{ Na}_2\text{CO}_3/1 \text{ SiO}_2$  amorph die Kohlendioxydabgabe in zwei verschiedenen gekennzeichneten Etappen vor sich geht. In dem immerhin recht großen Temperaturintervall von mindestens  $610\text{--}765^\circ$  wird nahezu unabhängig von der Temperatur angenähert die Hälfte des in dem Bodenkörper enthaltenen Kohlendioxyds rasch abgegeben, wohingegen die andere Hälfte auch bei längeren Versuchszeiten in dem Bodenkörper verbleibt und zu seiner Austreibung wesentlich höherer Temperaturen (z. B.  $875^\circ$ ) bedarf.

Als Ursache dieses Verhaltens, die Bildung einer Zwischenverbindung mit der Bruttozusammensetzung des Bodenkörpers (also  $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CO}_2 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) anzunehmen, ist unzulässig; denn abgesehen davon, daß eine solche Annahme in den Röntgenbildern keine Stütze findet, tritt die bevorzugte Abgabe der ersten Hälfte des Kohlendioxydgehaltes in weiten Grenzen unabhängig von der vorhandenen relativen Kieselsäuremenge auf (Tafel, Versuche 9 und 10); damit scheiden aber wohl auch alle Annahmen aus, die sich hier auf eine Teilnahme der Kieselsäure an der Verbindungsbildung in irgendeinem stöchiometrischen Verhältnis gründen. Diese Versuche 9 und 10 (und auch 6 und 7), zeigen aber auch, daß es sich hier nicht um mehr zufällige, von der Versuchsanordnung abhängige, praktisch auf Null zurückgehende Verlagsamungen der Kohlendioxyd-Abgabe handeln kann, zumal eine solche einfache reaktionskinetische Annahme mit dem zwischen  $610^\circ$  und  $765^\circ$  liegenden Horizontaltstück der Kurve a in Widerspruch stehen würde. Selbstverständlich müssen auch alle auf den Modifikationsumwandlungen beruhenden mit dem Hedvallschen Prinzip verknüpften Begründungen hier ausscheiden, da die Mischungen mit amorpher Kieselsäure angesetzt wurden und überdies eine Vorerhitzung derselben (Tafel, Versuche 6 und 7) an dem Verhalten nichts Wesentliches änderte. Aber auch die oberhalb  $450^\circ$  sich vollziehende Modifikationsumwandlung der Soda und die durch diesen Vorgang bedingte Erhöhung der Reaktionsbereitschaft bringt hier keine Erklärung. So bliebe noch die Möglichkeit, anzunehmen, daß unter den hier eingehaltenen Umständen bei einer Vorerhitzung auf die, etwa in dem Intervall  $610\text{--}765^\circ$  liegenden Temperaturen eine Umwandlung entsprechend dem Vorgang  $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2$  vor sich geht. Ohne besondere zusätzliche Annahmen bleibt jedoch hierbei die Tatsache unaufgeklärt, daß entsprechend unseren orientierenden Röntgenaufnahmen die Abspaltung der ersten Hälfte des Kohlendioxyds aus dem Bodenkörper ohne nennenswerte Veränderung des Röntgenbildes stattfand. Ferner muß darauf hingewiesen werden, daß Zintl und Morawietz<sup>4)</sup>, keine direkte Addition von  $\text{Na}_2\text{O}$  und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  feststellen konnten, so daß für den Fall, daß in Gegenwart von  $\text{SiO}_2$  eine derartige Verbindungsbildung dennoch stattfinden würde, das  $\text{SiO}_2$  in kleineren Mengen diese Verbindung stabilisiert oder die Verbindungsbildung so weit katalysiert, daß sie schon bei so tiefen Temperaturen stattfindet, bei welchen die Verbindung praktisch noch existenzfähig ist. Schließlich sei festgestellt, daß eine bloße Katalyse des Zerfalls  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{O} + \text{CO}_2$  ohne Folgereaktion nicht in Betracht kommt, da sich aus der Wärmetönung dieses Vorgangs ( $= -76\,000 \text{ cal}$ ) für  $t = 600^\circ$  ein Zersetzungsdruck von nur etwa  $10^{-8} \text{ mm}$  abschätzen läßt.

Einwandfrei steht fest, daß an der bereits unterhalb  $610^\circ$  erfolgenden Abgabe der ersten Hälfte der Kohlendioxydmenge die Kieselsäure in der Hauptmenge als Reaktionspartner im stöchiometrischen Verhältnis nicht beteiligt ist. Abgesehen von der vorangehend gegebenen Begründung sei auf die kontinuierliche Abnahme der  $\text{SiO}_2$ -Löslichkeit (Abbild. 2, Kurve b) bis etwa  $650^\circ$  hingewiesen, also ein Verhalten, wie es in diesem Temperaturgebiet auch die reine unvermischte Kieselsäure aufweist (Kurve b'); daß die Absolutwerte der Löslichkeit im letzteren Fall geringer sind, erklärt sich zwanglos, daß hier bei diesen Löslichkeitsversuchen die lösende Wirkung unterstützende Soda fehlt. Überdies ist zu bedenken, daß eine nennenswerte

Beteiligung der Kieselsäure an einer Verbindungsbildung angesichts der leichten Löslichkeit aller Alkalisilicate die Löslichkeit der Kieselsäure beträchtlich heraufsetzen müßte. Andererseits zeigt die reine Soda (also ohne  $\text{SiO}_2$ -Zusatz) in diesem Temperaturgebiet überhaupt keine nachweisbare  $\text{CO}_2$ -Abgabe. Demnach wird die auch mit den Anschauungen von Kröger und Fingas verträgliche Annahme wahrscheinlich, daß kleine Mengen des amorphen  $\text{SiO}_2$  in das Gitter des  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  eindringen und dort verhältnismäßig größere Mengen  $\text{CO}_2$  (etwa die Hälfte, vergl. a. unseren Versuch Nr. 9) bis zu deren Abspaltung auflockern<sup>10)</sup>.

Die ersten sicheren Anzeichen für eine Beteiligung der Kieselsäure an der Reaktion als Reaktionspartner treten bei einer Vorerhitzung oberhalb  $680^\circ$  auf. Etwa bei dieser Temperatur zeigen sich die ersten Interferenzlinien des Natriummetasilicats zunächst sehr schwach, um sich aber mit ansteigender Vorerhitzungstemperatur rasch zu verstärken und schon bei etwa  $760^\circ$  ihre maximale Intensität zu erreichen (Kurve e). In dem gleichen Temperaturintervall steigt die Löslichkeit des  $\text{SiO}_2$  von ganz geringen Werten zu einer vollständigen Löslichkeit an (Kurve b), und auch die Hygroskopizität zeigt einen symbaten Verlauf (Kurve c). Demgegenüber beginnt eine Abgabe der zweiten Hälfte des  $\text{CO}_2$  aus dem Bodenkörper erst oberhalb  $760^\circ$  (Kurve a), und auch die Interferenzlinien der Soda erfahren erst oberhalb dieser Temperatur eine Abschwächung (Kurve d). Bei  $760^\circ$  sind die Interferenzlinien des  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und des  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  gleichzeitig mit ausgeprägter Intensität vorhanden. Die Erscheinung, daß die Linien des Reaktionsproduktes ohne gleichzeitige Schwächung der Linien der Ausgangsstoffe erscheinen, wurde auch von W. Jander und H. Herrmann<sup>11)</sup> bei der Reaktion  $\text{ZnO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{ZnFe}_2\text{O}_4$  beobachtet. Aus der Gesamtheit dieses Verhaltens muß geschlossen werden, daß es zunächst das schon unterhalb  $600^\circ$  gebildete (und allenfalls wieder anders gebundene) Natriumoxyd ist, das sich zwischen  $680^\circ$  und  $760^\circ$  mit der Kieselsäure zu krystallisiertem Natriummetasilicat vereinigt, und daß im wesentlichen erst oberhalb dieser Temperatur die Austreibung des restlichen Kohlendioxys und die Umsetzung des daran primär gebundenen  $\text{Na}_2\text{O}$  zu krystallisiertem Natriummetasilicat erfolgt. Etwa oberhalb  $870^\circ$  liegt nur noch krystallisiertes Natriummetasilicat vor. Da die derzeit vorliegenden Zustandsdiagramme der hier interessierenden Systeme über die Lage der tiefst-schmelzenden Eutektika kein sicheres Urteil gestatten (Schmelzpunkte des  $\text{Na}_2\text{CO}_3$   $850^\circ$ ,  $\text{SiO}_2$   $1730^\circ$ ,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$   $1090^\circ$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  „helle Rotglut“), so muß bei den von uns untersuchten höheren Temperaturlagen allenfalls mit der Möglichkeit eines geringfügigen Schmelzens gerechnet werden. Ebenso kann die von uns in den höheren Temperaturlagen beobachtete Flüchtigkeit den Reaktionsmechanismus bestimmen.

Im Gegensatz zu der von uns bei den vorangehend besprochenen Versuchen verwendeten amorphen Kieselsäure zeigt auch der sehr fein gepulverte Quarz selbst bei  $505^\circ$  noch nicht die geringsten Anzeichen irgendeiner Wirkung (Tafel, Versuch 8). Hier ist zu erwarten, daß eine merkliche Reaktionsfähigkeit erst bei so hohen Temperaturen einsetzt, daß die unter Verwendung

<sup>10)</sup> Vergl. z. B. ein ähnliches Verhalten in bezug auf den Vorgang  $\text{CaCO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CaFe}_2\text{O}_4 + \text{CO}_2$  bei H. Kittel u. G. F. Hüttig, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **219**, 256 [1934].

<sup>11)</sup> Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **241**, 230 [1939].

von amorpher Kieselsäure festgestellten Zwischenzustände dort zumindest eine geringe Lebensdauer haben und der Beobachtung entgehen. — Auffallend ist es ferner, daß das innerhalb des Reaktionsgemisches aus  $\text{NaHCO}_3$  gebildete  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  eine geringere Reaktionsfähigkeit hat (Versuche 12 und 13) als die kristallisierte Soda (Versuche 2 und 4).

Ein über das Reaktionsgemisch strömendes inertes Gas beschleunigt ebenso wie das Abpumpen des  $\text{CO}_2$  (Vergleich der Versuche 4 und 11) die Geschwindigkeit des Reaktionsablaufes. Von den drei untersuchten Gasen zeigt in dieser Hinsicht der Wasserdampf (Versuch 24) die größte, das Kohlendioxyd (Versuch 21) die geringste Wirkung, wohingegen sich diejenige von Stickstoff (Versuch 17) zwischen beide einschleibt. Die gute Wirkung des Wasserdampfes ist durch eine Begünstigung des hydrolytischen Zerfalls des  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  erklärbar, wohingegen eine Kohlendioxydatmosphäre einer Abspaltung von  $\text{CO}_2$  entgegenwirkt.

Bei der direkten Vereinigung von Natriumoxyd mit amorpher Kieselsäure (Versuche 26—29) ist die tiefe Temperatur auffallend, bei welcher sich die Reaktion vollzieht. Bei  $140^\circ$  treten bereits die ersten Linien des kristallisierten  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  auf, bei  $765^\circ$  sind die Linien des  $\text{Na}_2\text{O}$  nicht mehr nachweisbar.

Die vorliegende Mitteilung ist ein Auszug aus einer von der Fakultät für Naturwissenschaften und Ergänzungsfächer der Deutschen Technischen Hochschule Prag genehmigten Dissertation,

## 215. Hermann Suida und Vinzenz Prey: Über den Aufschluß von Säure-Lignin\*).

[Aus d. Institut für Techn. Chemie organ. Stoffe an d. Techn. Hochschule Wien.]  
(Eingegangen am 12. November 1942.)

Unsere Versuche\*) über den Aufschluß von Säure-Lignin hatten gezeigt, daß es gelingt, Säure-Lignin durch Ätzkalk und Alkohol bei Temperaturen von über  $300^\circ$  praktisch rückstandsfrei aufzuschließen<sup>1)</sup>. Es wurden schließlich 85% vom Rohlignin an Rohteer und nach seiner Destillation 65% vom Rohlignin an Reinteer erhalten.

Zur Erzielung guter Ausbeuten an Abbaustoffen mußte die Aufschlußtemperatur auf über  $320^\circ$  und die Aufschlußzeit auf über 5 Stdn. erhöht werden. Diese Versuche wurden nun mit größeren Mengen wiederholt, der Rohteer (87% vom Rohlignin) möglichst weitgehend aufgearbeitet, so daß ein tieferer Einblick in die Natur der Spaltstücke des Lignins gewonnen wurde. Die Ausbeute an flüssigen organischen Stoffen ist kaum noch höherzutreiben, denn das verwendete Rohlignin enthielt nur etwa 91% organische Substanz. Es bleibt lediglich die Frage offen, ob bei noch weiter verlängerter Aufschlußzeit und bei noch höheren Temperaturen ohne Verkokung ein weiterer Abbau von harziger oder pechbildender Substanz möglich ist, so daß die Reinteer ausbeuten höher werden und die Pechbildung zurückgedrängt wird. Die Ergebnisse der Zerlegung des Lignintees sind im Versuchsteil zusammengestellt.

\*) I. Mitteil.: B. 74, 1916 [1941].

<sup>1)</sup> Dtsch. Reichs-Pat. 709 943 (C. 1941 II, 2998).