

Beitrag zur Kenntnis des Systems $\text{CaO} + \text{SiO}_2$ II.

Von
Branko S. Brčić.

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule
Ljubljana.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 18. November 1953.)

Wie in der vorhergegangenen Arbeit werden auch hier die Bedingungen des Reaktionsverlaufes $\text{SiO}_2 + 2 \text{Ca}(\text{OH})_2 + 0,2 \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ untersucht. Der in der vorhergehenden Arbeit gefundene Einfluß der Reaktionsrohrlänge wird auf seine Wirkungsweise hin näher erforscht und der Einfluß der Rohr-atmosphäre diskutiert.

Die Bedingungen, unter welchen die früher beschriebene Synthese im System: $\text{SiO}_2 + 2 \text{Ca}(\text{OH})_2 + 0,2 \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ verläuft (siehe die vorhergehende Arbeit), können eigentlich nicht in den das einfache Schema $A_{\text{starr}} + B_{\text{starr}} \rightarrow AB_{\text{starr}}$ eingereiht werden.

Wie bekannt, zerfällt das $\text{Ca}(\text{OH})_2$ selbst bereits bei 450°C in Wasserdampf und CaO . Ohne Rücksicht darauf, wie dieser Zerfall zu den Bedingungen, wie sie bei unserer Synthese bestehen, verläuft, muß doch berücksichtigt werden, daß der größte Teil des Wasserdampfes in der Atmosphäre des Reaktionsrohres verbleibt und daß sich im Gemenge zwar kleine, doch immerhin berücksichtigungswürdige Mengen von $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ befinden, welche an und für sich bei zirka 500°C im Beisein von Wasserdampf in Oxyde oder basische Salze und Stickstoffoxyde (vor allem NO_2) zerfallen würden. Schon vorher erwähnte ich, daß sich letztere auch tatsächlich bei unserer Synthese bei zirka 450°C bemerkbar machen. Die Versuche einer Synthese in Röhren verschiedener Länge (siehe die vorhergehende Veröffentlichung) ergaben verschiedene Resultate, bei welchen der Anfall von in 2%iger HCl löslichem SiO_2 mit der Länge der verwendeten Versuchsröhre wächst.

Alle diese Tatsachen rechtfertigen die Annahme, daß die Rohratmosphäre bei dieser Synthese eine ausschlaggebende Rolle spielt. Ähnliche Erscheinungen wurden schon von *Hüttig*¹ und *Hedvall*² vermerkt. *Jander*³ stellte fest, daß der Wasserdampf im System $\text{CaO} + \text{SiO}_2$ die Zahl der reaktionsfähigen Teilchen 8,5mal erhöht. Auf Grund seiner Versuche stellt *Forestier*⁴ die These auf, daß die Wirkung der Gase in der Ofenatmosphäre um so stärker zum Ausdruck kommt, je höher ihre Siedetemperatur liegt, was ja nur wieder ihren adsorptiven Eigenschaften entspricht.

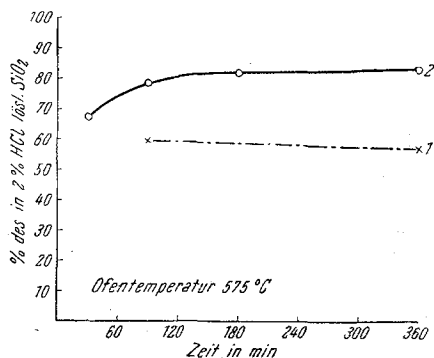


Abb. 1. Einfluß der Ofenatmosphäre auf den Verlauf der Synthese.
Kurve 1: Glühen in reiner Luft. — Kurve 2: Glühen in der Ofenatmosphäre.

Wir führten deshalb eine gleiche Synthese (Versuch 9 oder 12) in offener Röhre durch, wobei während des Versuchs ein gemäßigter Strom trockener, reiner Luft durchgeblasen wurde. Obwohl die Anzahl der Punkte auf der Kurve 1 nicht hinreichend ist, läßt die Abb. 1 doch den Schluß zu, daß nach einem ungefähr gleichen Anfang die Kurven 1 und 2 gerade in entgegengesetzter Richtung verlaufen. Auch im Falle des Durchblasens von reiner Luft ist der Anfall von in 2%iger

HCl löslichem SiO_2 fast 4mal größer als bei alleiniger Anwendung von Ca(OH)_2 , bzw. ungefähr 2mal größer als bei Verwendung von $\text{Ca(NO}_3)_2$ allein, beides bei unveränderter Ofenatmosphäre.

Die obigen Versuche rechtfertigen die These, daß es sich bei der beschriebenen Synthese um eigenartige Umstände handelt, bei denen auch die Ofenatmosphäre ihren Anteil hat. Der Wasserdampf, besonders aber die Stickstoffoxyde (NO_2) verbinden sich bei 575°C nicht mit CaO , haben aber eine genügend große Affinität (Saugwirkung durch chemische Affinität) zu den frischen Oberflächen des entstandenen Oxydes und fördern hierdurch den Reaktionsablauf. Vielleicht spielt auch der Sauerstoff in statu nascendi dabei eine Rolle⁵. Auch bei Anwendung der übrigen Salze wäre eine analoge Wirkung zu erwarten.

¹ G. F. *Hüttig*, S. *Cassirer* und E. *Strotzer*, Z. Elektrochem. **42**, 215 (1936). — Siehe auch G. F. *Hüttig* im Handbuch der Katalyse, Bd. VI, S. 567. Wien: Springer-Verlag, 1943.

² J. A. *Hedvall* und Mitarbeiter, Glastechn. Ber. **20**, 34 (1942).

³ W. *Jander* und W. *Stamm*, Z. anorg. Chem. **190**, 65 (1930).

⁴ H. *Forestier* und Mitarbeiter, Bull. soc. chim. France **1949**, D. 146.

⁵ J. A. *Hedvall*, Kolloid-Z. **104**, 198 (1943).