Untersuchung der Reaktionskinetik im System $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

Von ROBERT JAGITSCH

Chalmers Tekniska Högskola, Institutionen för Oorganisk Kemi, Göteborg
(Z. Naturforsch. 4a, 97—101 [1949]; eingegangen am 2. Februar 1949)

Die Reaktionsgeschwindigkeit bei Pastillenumsetzungen im System $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ wurde in Abhängigkeit von Versuchsdauer und Temperatur untersucht. Die Kenntnis der Diffusionsgeschwindigkeit bei diesen relativ rasch verlaufenden Reaktionen erlaubt eine Abschätzung der durch Umsetzung in kristallisierten Phasen unter geologischen Zeiten *maximal* gebildeten Schichtdicken. Es wird gezeigt, daß diese unter den günstigsten Bedingungen nur einige Meter erreichen können.

Im Gegensatz zu der Theorie der magmatischen Differentiation wird von einer Richtung in der modernen Geologie die Bildung von Granit — ebenso wie die von Gneis — als eine Umwandlung von Sedimenten aufgefaßt¹. Während die stofflichen Änderungen nach der magmatischen Theorie auf Differentiationsvorgänge in silikatischen Schmelzen unter Mitwirkung flüchtiger Phasen zurückgeführt werden², erfolgt die Umwandlung der Sedimente nach Auffassung der „Transformisten“ in hauptsächlich fester Phase. Während Backlund dabei mit einer gewissen Mobilisierung der Granitisierungsfront zufolge Mitwirkung flüchtiger Komponenten rechnet, diskutierte Bugge³ kürzlich die Frage, ob der Materietransport bei derartigen Metasomatosen gewaltiger Ausdehnung nicht ausschließlich, oder in der Hauptsache auf Diffusionsvorgänge in kristallisierten Phasen zurückzuführen sei. Da Bugge dabei mit Diffusionen über Strecken von der Größenordnung Kilometer rechnet, wurde die Frage aktualisiert, mit welchen Schichtdicken bei Umsetzungen in festen Stoffen bei geologischen Reaktionsdauern — etwa bis zu 10^8 Jahren — *maximal* gerechnet werden kann.

Im Zusammenhang damit ergab sich die Aufgabe einer Bestimmung der Diffusionsgeschwindigkeit in Natrium-Aluminiumsilikaten, da Systeme wie Na_2O -Kaolin als Modelle der Bergbildung aus Sedimenten am nächsten kommen, und da nach früheren Erfahrungen bei Na_2O mit großen Diffusionsgeschwindigkeiten gerechnet werden kann. An derartigen Systemen experimentell bestimmte Diffusionsgeschwindigkeiten dürften daher eine Vorstellung vermitteln, welche Schichtdicken bei

geologischen Diffusionen in kristallisierten Phasen *maximal* erwartet werden können.

Methodik

Die Bestimmung der Umsetzungen in den festen Systemen Natriumcarbonat-Silikat (Metakaolin, Sillimanit, Nephelin, Albit) erfolgte qualitativ durch Bestimmung der Reaktionsprodukte nach der Debye-Scherrer-Methode* und quantitativ durch Wägung der Gewichtszunahme von Silikatpastillen bei der Eindiffusion von Na_2O aus der Sodapastille. Die Pastillenreaktionen wurden bei konstanten Temperaturen unter längerer Versuchsdauer durchgeführt. Als höchste Reaktionstemperatur wurde 750° gewählt**, welche Temperatur genügend tief unter der tiefsten eutektischen Temperatur liegt, um Schmelzen auszuschließen; unterhalb 700° ist die Umsetzungsgeschwindigkeit meist zu gering, um unter den gewählten Bedingungen — Diffusionsquerschnitt 1 cm^2 — noch Umsätze feststellen zu können. Als Reaktionspartner von Natriumcarbonat kamen folgende Stoffe zur Anwendung:

Metakaolin, erhalten durch Erhitzen von Kaolinit (McNamee Mine, South Carolina) auf 1080° .

$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5,6\text{SiO}_2$, hergestellt aus Montmorillonit durch Behandlung eines Präparates von entsprechendem Wassergehalt mit SiCl_4 nach

und darauffolgendes Erhitzen auf 1000° . Durch Herstellung dieses Präparats sollten für die Albitbildung im festen Zustand durch Umsetzung mit Natriumcarbonat so günstige Voraussetzungen als

³ J. A. W. Bugge, Avh. norske Vidensk.-Akad. Oslo, I. Mat.-naturvidensk. K. 1945, Nr. 13.

* Cukα-Strahlung.

** Alle Temperaturangaben in Celsius-Graden.

¹ Vgl. H. G. Backlund, Geol. Mag. 83, 105 [1946].

² P. Niggli, Die leichtflüchtigen Bestandteile im Magma. Leipzig 1937.

möglich geschaffen werden: das bei der Umsetzung mit Natriumcarbonat eindiffundierende Na_2O sollte die beiden anderen Komponenten Al_2O_3 und SiO_2 nicht nur in einem der Albitzusammensetzung möglichst entsprechenden stöchiometrischen Verhältnis, sondern auch in möglichst inniger Mischung antreffen.

Sillimanit, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (von Custer, Dakota); ausgewählte Kristalle wurden zur Reaktion mit Na_2CO_3 -Pastillen plan geschliffen und auf 800° vorerhitzt.

$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ wurde aus pulvrigen Gemischen äquivalenter Teile Natriumcarbonat und Kaolinit hergestellt. Nach dem Erhitzen der Mischung während mehrerer Stunden auf Temperaturen zwischen 600° und 700° konnten im Debyeogramm keine Natriumcarbonatlinien mehr nachgewiesen werden: das Reaktionsprodukt war ein Natriumaluminiumsilikat mit charakteristischem Diagramm und etwas niedrigerem Brechungsindex ($n = 1,51$) als Nephelin. Bei Erhöhung der Temperatur auf 1000° wurde dagegen ein Präparat erhalten, dessen Brechungsindex ($n = 1,54$) und Debyeogramm mit denen von natürlichem Nephelin (Eläolith, Barkevig, Norwegen) übereinstimmten. Beim Erhitzen des Präparats auf noch höhere Temperatur (1360°) wurden nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur wieder die zuerst festgestellte Röntgenstruktur und der zuerst festgestellte Brechungsindex beobachtet. Bei langsamer Abkühlung unter längerem Erhitzen auf 1000° wurde hingegen wieder Nephelin erhalten.

Bei der Umsetzung von Pulvergemischen aus entwässerter Soda und Kaolin wurde danach bei 700° in Übereinstimmung mit der Ostwaldschen Stufenregel die instabile Carnegieitmodifikation des $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ erhalten. Bei höherer Temperatur geht diese monotrop in den stabilen Nephelin über, der sich bei 1250° enantiotrop in Carnegieit umwandelt.

Albit, $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$, von Rumnarö, wurde pulverisiert, zu Pastillen gepreßt und durch Erhitzen nahe dem Schmelzpunkt hart gesintert.

Umsetzung von Soda mit Albit

Die Umsetzung zwischen Soda- und Albitpastillen wurde bei 690° und 720° durchgeführt. Als Reaktionsprodukt konnte im Debyeogramm nur Natriummetasilikat beobachtet werden, da dieses mengenmäßig gegenüber eventuellen anderen Reaktionsprodukten mit geringerem SiO_2 -Gehalt, wie Natriumaluminat

Temperatur	Zeit in Stdn.	Gewichtsänderungen Δm in g		Albitpastille $(\Delta m)^2$	Röntgenogramm
		Sodapastille	Albitpastille		
700°	2,0	− 0,00045	+ 0,00020	$0,4 \cdot 10^{-7}$	Natriummetasilikat
	4,0	− 0,00081	+ 0,00038	$1,44 \cdot 10^{-7}$	
	6,0	− 0,00123	+ 0,00049	$2,41 \cdot 10^{-7}$	
	8,4	− 0,00220	+ 0,00066	$4,36 \cdot 10^{-7}$	
	11,7	− 0,00220	+ 0,00081	$6,58 \cdot 10^{-7}$	
720°	2,0	− 0,00071	+ 0,00034	$1,16 \cdot 10^{-7}$	Natriummetasilikat
	3,0	− 0,00150	+ 0,00070	$4,9 \cdot 10^{-7}$	
	8,1	− 0,00206	+ 0,00093	$8,67 \cdot 10^{-7}$	
	10,8	− 0,00250	+ 0,00108	$11,7 \cdot 10^{-7}$	
	14,0	− 0,00291	+ 0,00131	$17,1 \cdot 10^{-7}$	
	16,8	− 0,00324	+ 0,00143	$20,5 \cdot 10^{-7}$	
	18,9	− 0,00345	+ 0,00152	$23,2 \cdot 10^{-7}$	
	23,0	− 0,00399	+ 0,00169	$28,6 \cdot 10^{-7}$	

Tab. 1. Umsetzung von Soda mit Albit.

oder Natriumaluminiumsilikaten, stark überwiegt. Die Umsetzung äußerte sich quantitativ in einer Gewichtsverminderung der Sodapastille und einer Gewichtszunahme der Albitpastille. Markierung der Albitkontaktfläche mit Platinschwarz⁴ zeigte eine Eindiffusion von Na_2O in das Silikat an. Der Gewichtsverlust der Natriumcarbonatpastille war bei allen Temperaturen größer als die entsprechende Gewichtszunahme der Albitpastille, da das Carbonat bei den Reaktionstemperaturen bereits merklich verdampft. Die Umsetzungsbeträge gehen aus Tab. 1 hervor.

Die Zeitfunktion der Umsetzung läßt sich befriedigend durch eine quadratische Beziehung

$$(\Delta m)^2 = k'' t$$

wiedergeben. Hierbei ist Δm die Gewichtszunahme der Pastille, t die Versuchsdauer und k'' eine temperaturabhängige Konstante. Die Temperaturabhängigkeit der Umsetzungsgeschwindigkeit wurde an diesem System nicht weiter studiert.

Umsetzung von Natriumcarbonat mit Sillimanit

Die Umsetzung von Soda mit Sillimanit im festen Zustand wurde in analoger Weise durchgeführt. Die quadratische Zeitfunktion wurde in längeren Versuchen bei 725° und 750° festgelegt; anschließend wurde in parallellaufenden Versuchen mit zwei Pastillenpaaren die Temperaturabhängigkeit der Diffusionsgeschwindigkeit bestimmt. Die Gewichtszunahmen der Sillimanitkristalle infolge der Eindiffusion von Na_2O im Verlaufe der Zeit und bei verschiedenen Temperaturen gehen aus Tab. 2 hervor; von einer Wiedergabe der Gewichtsverluste der Sodapastillen wurde Abstand genommen.

Aus den im Verlaufe der Umsetzungen aufgenommenen Debyeogrammen war keine Andeutung einer Nephelin- oder Carnegieitbildung zu ersehen. Mit steigenden Mengen von in den Sillimanit eindiffundiertem Na_2O tritt eine Schwächung bzw. Auslöschung

⁴ Vgl. R. Jagitsch, Nature [London] **159**, 166 [1947].

Temp - ratur	Zeit in Std.n.	$\Delta m/\text{cm}^2$ (Δm in g)	$(\Delta m/\text{cm}^2)^2$	Anmer- kung
725°	1,5	0,00058	$0,3 \cdot 10^{-6}$	Resultat der Röntgen- untersuchung s. Text
	2,5	0,00084	$0,7 \cdot 10^{-6}$	
	4,5	0,00118	$1,4 \cdot 10^{-6}$	
	6,5	0,00141	$2,0 \cdot 10^{-6}$	
	10,0	0,00172	$3,0 \cdot 10^{-6}$	
	13,0	0,00203	$4,1 \cdot 10^{-6}$	
750°	1,0	0,00064	$0,4 \cdot 10^{-6}$	
	1,5	0,00092	$0,8 \cdot 10^{-6}$	
	2,5	0,00149	$2,2 \cdot 10^{-6}$	
	5,0	0,00259	$6,7 \cdot 10^{-6}$	
	7,5	0,00321	$10,3 \cdot 10^{-6}$	
	9,0	0,00361	$13,1 \cdot 10^{-6}$	
750°	1,5	0,00008 bzw. 0,00063	0,06 bzw. $0,40 \cdot 10^{-6}$	
	3,5	0,00078 „ 0,00120	0,6 „ $1,4 \cdot 10^{-6}$	
705°	9,5	0,00120 „ 0,00157	1,4 „ $2,5 \cdot 10^{-6}$	Parallelversuche mit je zwei Pastillenpaaren bei verschie- denen Temperaturen
	15,5	0,00158 „ 0,00192	2,5 „ $3,7 \cdot 10^{-6}$	
725°	18,0	0,00183 „ 0,00223	3,4 „ $5,0 \cdot 10^{-6}$	
	21,0	0,00215 „ 0,00253	4,6 „ $6,4 \cdot 10^{-6}$	
	23,0	0,00234 „ 0,00266	5,5 „ $7,1 \cdot 10^{-6}$	
745°	24,0	0,00248 „ 0,00287	6,2 „ $8,3 \cdot 10^{-6}$	
	25,5	0,00278 „ 0,00313	7,7 „ $9,8 \cdot 10^{-6}$	
	27,0	0,00300 „ 0,00340	9,9 „ $11,6 \cdot 10^{-6}$	

Tab. 2. Umsetzung von Soda mit Sillimanit.

einiger Interferenzen ein, während neue Linien auftreten: so wurde nach einer Gewichtszunahme von 2,03 mg bei 725° eine merkliche Intensitätsabnahme der Linie $\sin^2 \alpha = 0,123$ und eine vollkommene Auslöschung von 0,094 und 0,100 beobachtet, während bei 0,089 eine neue, sehr starke Interferenzlinie auftrat. Bei längerer Umsetzungsdauer (3,6 mg Na_2O eindiffundiert) trat noch eine weitere, etwas schwächere Linie bei 0,093 auf. Die beiden neuen Linien können auf die Bildung von Natriumaluminat zurückgeführt werden.

Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit läßt sich in dem untersuchten Temperaturintervall durch die Beziehung

$$k'' \sim 2 \cdot 10^{13} \cdot e^{-90\,000/RT}$$

wiedergeben, wobei R die Gaskonstante und T die absol. Temperatur bedeuten.

Umsetzung von Soda mit Nephelin

Die Umsetzung von Soda- mit Nephelinpastillen wurde bei 750° durchgeführt. Die Gewichtszunahme der Nephelinpastille im Verlaufe des Erhitzens geht aus Tab. 3 hervor.

Zeit in Std.n.	$\Delta m/\text{cm}^2$ (Δm in g)	$(\Delta m/\text{cm}^2)^2$
1,5	0,00047	$0,2 \cdot 10^{-6}$
3,5	0,00072	$0,5 \cdot 10^{-6}$
5,5	0,00106	$1,1 \cdot 10^{-6}$
9,0	0,00141	$2,0 \cdot 10^{-6}$
12,5	0,00163	$2,7 \cdot 10^{-6}$
19,5	0,00213	$4,6 \cdot 10^{-6}$

Tab. 3. Umsetzung von Soda mit Nephelin.

Umsetzung von Soda mit Metakaolin

Während bei den oben referierten Umsetzungen mit kompakten Pastillen gearbeitet werden konnte, lagen die Metakaolinpastillen trotz des Preßdruckes von etwa 1000 kg/cm² und trotz nachfolgender Vor-erhitzung auf 1080° in poröser Form vor, da in diesen keine genügend starke Rekristallisation stattfindet, welche die einzelnen Körner zu einer kompakten, einheitlichen Pastille umformen könnte. Die Folge davon war, daß die Reaktionsschicht wegen des Dichteunterschieds zwischen Metakaolin und Reaktionsprodukt schon bei geringer Dicke Sprünge aufwies, und daher meist früher oder später eine Abweichung vom quadratischen Verlauf der Gewichtszunahme festzustellen war. Offenbar begünstigt das Auftreten von Sprüngen in der Diffusionsschicht die Eindiffusion von Na_2O ; die pro Zeiteinheit umgesetzte Menge Alkalioxyd nimmt daher nicht so rasch ab wie bei der Diffusion durch die kompakte Reaktionsschicht. Da ein Verfahren zur Erzeugung reproduzierbarer, kompakter Metakaolinpastillen nicht ausgearbeitet werden konnte, wurde so vorgegangen, daß die Pastillenumsetzung zwischen Soda und Metakaolin im Temperaturintervall von 700 bis 760° an einer größeren Anzahl von Pastillenpaaren bis zur Abweichung von der quadratischen Zeitfunktion durchgeführt und der Versuch dann abgebrochen wurde. Trotz dieser Vorsichtsmaßnahme weisen die in Tab. 4 zusammengestellten Diffusionskonstanten k'' beachtliche Abweichungen auf; es wurde versucht, die für eine Berechnung der Temperaturabhängigkeit der Diffusionsgeschwindigkeit ungünstig große Fehlergrenze durch eine große Anzahl von Umsetzungsbestimmungen zu kompensieren.

Temp.	Temp.° K	$10^4/T$	$k''[\text{g}^2\text{cm}^{-4}\text{h}^{-1}]$	$\log k''$
695°	968	10,33	$0,41 \cdot 10^{-6}$	— 6,39
695°	968	10,33	$0,23 \cdot 10^{-6}$	— 6,64
705°	978	10,22	$0,20 \cdot 10^{-6}$	— 6,70
705°	978	10,22	$0,60 \cdot 10^{-6}$	— 6,22
705°	978	10,22	$0,35 \cdot 10^{-6}$	— 6,46
715°	988	10,12	$0,60 \cdot 10^{-6}$	— 6,22
725°	998	10,02	$1,42 \cdot 10^{-6}$	— 5,85
725°	998	10,02	$2,10 \cdot 10^{-7}$	— 5,68
730°	1003	9,97	$0,44 \cdot 10^{-6}$	— 6,36
735°	1008	9,92	$1,60 \cdot 10^{-6}$	— 5,80
735°	1008	9,92	$1,48 \cdot 10^{-6}$	— 5,83
740°	1013	9,87	$1,60 \cdot 10^{-6}$	— 5,80
740°	1013	9,87	$2,00 \cdot 10^{-6}$	— 5,70
745°	1018	9,82	$1,40 \cdot 10^{-6}$	— 5,85
756°	1023	9,72	$3,73 \cdot 10^{-6}$	— 5,43
756°	1023	9,72	$5,00 \cdot 10^{-6}$	— 5,30

Tab. 4. Umsetzung von Soda mit Metakaolin.

Umsetzung von Soda mit $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5,6 \text{SiO}_2$

Bei der Umsetzung eines pulvrigen Gemisches aus Soda und $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5,6 \text{SiO}_2$ im molaren Verhältnis 1:1 bei 720° konnten im Debyeogramm nur Nephelinlinien beobachtet werden. Auch bei 800° wurde

Temperatur	$k'' [\text{g}^2 \text{cm}^{-4} \text{h}^{-1}]$
720°	$4,5 \cdot 10^{-7}$
750°	$8,8 \cdot 10^{-7}$
760°	$15,4 \cdot 10^{-7}$

Tab. 5. Umsetzung von Soda mit $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5,6 \text{SiO}_2$.

Nephelinbildung festgestellt. Trotz des günstigen Mischungsverhältnisses ist danach bei Umsetzung im festen Zustand Albitbildung nicht zu erzielen. Obwohl der SiO_2 -Gehalt des Systems nicht ganz dem von Albit entsprach — 5,6 statt 6 Molekel —, war er doch so groß, daß, im Falle der Albitbildung unter den angewendeten Versuchsbedingungen, die Albitlinien im Röntgenogramm hätten vorherrschen müssen. Die Bruttozusammensetzung $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5,6 \text{SiO}_2$ entspricht einem Gehalt von etwa 90% Albit und 10% Nephelin; selbst bei Ausbildung eines Mischkristalls von Nephelin mit 30% Albit wäre der Überschuß von SiO_2 über den SiO_2 -Gehalt eines derartigen Mischkristalls so groß, daß im Falle einer Albitbildung diese nicht hätte übersehen werden können. Die Bildung von Albit in diesem Reaktionssystem konnte auch nicht durch Erhitzen in einem mit Wasserdampf beladenen Luftstrom erzielt werden: beim Erhitzen in einem Luftstrom mit 100 mm Wasserdampf wurde bei 720° nach 3 Stdn. die Bildung von Nephelin festgestellt. Bei fortgesetztem Erhitzen (weitere 7 bzw. 14 Stdn.) wurden die Linien im Debyeogramm so schwach, daß die Struktur des noch kristallisierten Anteils der Probe nicht mehr erkannt werden konnte; die zusammengesinterte Masse war überwiegend glasig.

Für die Bildung von Albit hätte es — bei den angewandten günstigen Versuchsbedingungen — nach erfolgter Eindiffusion des Na_2O nur einer Umordnung des gebildeten Natriumaluminiumsilikats zum Albitgitter bedurft. Offenbar ist aber die Trägheit, mit welcher dieser Ordnungsprozeß verläuft, sehr groß, so daß statt des Albits eine Mischung von Nephelin und amorpher Substanz erhalten wird.

Die Geschwindigkeit der Umsetzung zwischen Na_2CO_3 und $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5,6 \text{SiO}_2$, welche an Pastillenpaaren* bei den konstanten Temperaturen 720, 750 und 760° bestimmt wurde, ist von der gleichen Größenordnung wie im System Na_2CO_3 -Metakaolin. Die Geschwindigkeitskonstanten k'' gehen aus der Tab. 5 hervor.

Über die maximale Dicke kristalliner Diffusionsschichten bei Umsetzungen unter geologischen Zeiten

Die oben festgestellten Diffusionsgeschwindigkeiten dürften nur in Ausnahmefällen (z. B. bei

* Bei Umsetzung zwischen Pastillen von Soda und $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5,6 \text{SiO}_2$ konnte die Nephelinbildung im Röntgenogramm nicht erfaßt werden: der Überschuß an Na_2O führt vielmehr rasch zur Bildung von Natriummetasilikat.

Anlaufreaktionen) übertroffen werden; in den meisten kristallisierten Phasen werden jedoch wesentlich kleinere Umsetzungsgeschwindigkeiten beobachtet. Als Beispiel dafür sei nur auf die Bildung von Aluminiumsilikat bei der Erhitzung von Kaolin hingewiesen, wobei trotz innigster Mischung von Al_2O_3 und SiO_2 die Bildung von Mullit erst bei sehr hohen Temperaturen festzustellen war. Die hier untersuchten Systeme, vor allem Na_2O -Metakaolin, dürften daher einen zuverlässigen Anhaltspunkt dafür vermitteln, welche Schichtdicken bei Umsetzungen in kristallisierten Phasen unter geologischen Zeiten *maximal* ausgebildet werden können. Alle bei der Gesteinsbildung möglichen Umsetzungen in festen Phasen müssen danach zu geringeren Schichtdicken führen als die hier berechneten Werte.

Die Temperaturabhängigkeit der Diffusionsgeschwindigkeit von Na_2O bei der Umsetzung von Soda mit Metakaolin kann durch die Beziehung

$$k'' \sim 8 \cdot 10^{14} \cdot e^{-95000/RT}$$

wiedergegeben werden. Die Schichtdicke x des durch die Umsetzung gebildeten Reaktionsproduktes kann aus den experimentell bestimmten Konstanten k'' durch Umformung in eine Konstante k' von der Dimension $\text{cm}^2 \text{h}^{-1}$ berechnet werden. Für die pro cm^2 eindiffundierte Na_2O -Menge Δm gilt:

$$\Delta m / \text{cm}^2 = \varrho x \frac{M_{\text{Na}_2\text{O}}}{M_{\text{Carneg.}}},$$

wobei ϱ das spezifische Gewicht und x die Schichtdicke des Reaktionsproduktes, $M_{\text{Na}_2\text{O}}$ das Molekulargewicht von Na_2O und $M_{\text{Carneg.}}$ das Molekulargewicht des Reaktionsproduktes ist. Daraus folgt

$$(\Delta m / \text{cm}^2)^2 = k'' t = \varrho^2 x^2 \left(\frac{M_{\text{Na}_2\text{O}}}{M_{\text{Carneg.}}} \right)^2.$$

Da $x^2 = k' t$, erhält man

$$k' = k'' \left(\frac{M_{\text{Carneg.}}}{M_{\text{Na}_2\text{O}}} \right)^2 \frac{1}{\varrho^2},$$

bzw. mit $\varrho \sim 2,5$:

$$k' = k'' \cdot 3,35.$$

Die Schichtdicke des bei der Umsetzung gebildeten Natriumaluminiumsilikates bei verschiedenen Temperaturen und in Abhängigkeit von der Umsetzungsdauer kann damit berechnet werden aus der Beziehung

$$k' = 2,7 \cdot 10^{15} \cdot e^{-35000/RT} = x^2 \cdot \frac{1}{t} \text{ cm}^2 \text{h}^{-1}.$$

Die auf diese Weise berechneten Schichtdicken sind natürlich nur eine grobe Näherung, da die Fehlergrenze für das Temperaturinkrement (95 ± 10 Kcal) sehr groß ist und bei der Pastillenumsetzung nur mit der Bildung von Carnegieit gerechnet wurde. Tatsächlich wird jedoch der so gebildete Carnegieit durch weitere Zufuhr von Na_2O wieder zerstört, welcher Umstand weder beim Einsetzen des spezif. Gewichts noch des Molekulargewichts des Reaktionsproduktes berücksichtigt wurde. Das Resultat dieser Approximation bei einer geologischen Reaktionsdauer von 10^8 Jahren und den Temperaturen 700, 600 bzw. 500° geht aus der folgenden Tab. 6 hervor.

Temperatur	Schichtdicke nach 10^8 Jahren cm
700°	1000
600°	60,3
500°	1,8

Tab. 6. Berechnete Schichtdicken.

Die Diffusionsgeschwindigkeit in festen Phasen ist nach diesem Ergebnis so gering, daß selbst unter den günstigsten Verhältnissen — Diffusion von Na_2O , hohe Temperatur, maximal mögliche Reaktionsdauer — die umgesetzte Schicht eine maximale Dicke von nur einigen Metern erreichen kann. Bei niedrigeren Temperaturen und für an-

dere Systeme muß die durch Diffusion in fester Phase gebildete Reaktionsschicht beträchtlich kleiner sein.

Bei Bergmetamorphosen unter Materiezufuhr aus größeren Entfernungen muß danach mit der Mitwirkung flüchtiger Phasen und einem Transport unter Konvektionsströmung gerechnet werden. Dieses Resultat schließt natürlich keineswegs eine Umwandlung mächtiger Sedimentlager unter Umsetzung in überwiegend fester Phase aus, vorausgesetzt, daß die Reaktionspartner schon vor Beginn der orogenen Prozesse in entsprechend inniger Mischung vorliegen, oder, bei Zufuhr von Reaktionskomponenten aus größerer Entfernung, eine Durchdringung der Sedimentschicht mit flüchtigen Phasen erfolgt. Die Mitwirkung gasförmiger Stoffe bei der Umsetzung von Kristallen schließt nach den Erfahrungen bei den sog. Anlaufreaktionen keineswegs die Möglichkeit aus, daß Diffusionsvorgänge in der festen Phase geschwindigkeitsbestimmend sein können für die Bildung der Reaktionsprodukte. Ob und in welchem Ausmaß derartige Prozesse bei den natürlichen Metamorphosen eine Rolle spielen, muß von Fall zu Fall entschieden werden.

Statens Naturvetenskapliga Forskningsfond danke ich für die materielle Unterstützung, die die vorliegende Arbeit ermöglichte; Frl. Ing-Britt Engman und Hrn. Lars Strid danke ich für ihre Hilfe bei der Durchführung der Versuche.

Erzeugung und Messung eines intensiven Molekularstrahls aus Wasserstoff

Von H. G. NÖLLER, G. W. OETJEN und R. JAECKEL

Aus dem Hochvakuumlaboratorium der Firma E. Leybold's Nachf. Köln

(Z. Naturforschg. 4a, 101—104 [1949]; eingegangen am 13. Januar 1949)

Die Erzeugung von Molekularstrahlen hoher Teilchenzahl von Gasen ist ein Problem leistungsfähiger Diffusionspumpen. Um einen ausgedehnten Wasserstoffmolekularstrahl zu erzeugen, wurden zum Absaugen der Moleküle zwischen Ofenspalt ($5 \times 2,5$ mm) und Kollimatorspalt ($7,5 \times 3,5$ mm) eine Diffusionspumpe mit einer Sauggeschwindigkeit von über 3000 l/sec und zum Absaugen der durch den Kollimatorspalt hindurchtretenden Moleküle eine Pumpe mit einer Sauggeschwindigkeit über 300 l/sec verwendet. Es ergab sich am Beobachtungsort bei einem Strahlquerschnitt von 4×10 mm² eine maximale Teilchendichte von $3,6 \cdot 10^{12}$ Molekülen/cm³. Hierbei betrug der Druck im Ofen einige Zehntel Torr, der Druck zwischen den Spalten 10^{-4} und der Druck im Beobachtungsraum 10^{-5} Torr.

Die Erzeugung von Molekularstrahlen hoher Teilchenzahl aus Metaldämpfen ist bekannt. Die aus einem Ofenspalt in alle Richtungen nach einem Cosinusetz verteilt austretenden Mole-

küle werden an gekühlten Wänden kondensiert, bis auf den kleinen Bruchteil derjenigen Moleküle, der durch den Kollimatorspalt fliegt und den eigentlichen Strahl bildet. Dabei beträgt die