

## Quarzgut und Quarzglas.

Von Z. v. HIRSCHBERG, Berlin-Pankow.

(Eingeg. 28.10. 1923)

Noch vor hundert Jahren wurde Quarz für unschmelzbar gehalten; erst die Entdeckung des Knallgases mit seiner hohen Verbrennungstemperatur ermöglichte die Bearbeitung dieses hochwertigen Materials. Es war Gaudin, der es 1839 als erster unternahm, Quarz vor der Knallgasflamme zu schmelzen und dann 30 Jahre später Gautier, der die ersten Thermometer aus Quarzglas herstellte.

Die Fabrikation durchsichtiger Quarzglasgegenstände ist auch heute noch an mühselige Glasbläserarbeit bei der großen Hitze der Knallgasflamme gebunden. Im allgemeinen schließt sich die Verarbeitung an die Methoden der Glasindustrie an, ist aber wegen der besonderen Eigenschaften des Ausgangsmaterials bedeutend schwieriger. Als Werkstoff für Quarzglasgegenstände kommt einzig und allein kristallisierter Quarz in Form von Bergkristall in Betracht. Da beim Erhitzen auf etwa 750° entsprechend dem Übergange von  $\alpha$ -Quarz in  $\beta$ -Quarz Sprünge in zwei Richtungen auftreten, ist es schwer, ein völlig blasenfreies Schmelzprodukt zu erzeugen. Verfahren zur Vermeidung von Gas- und Lufteinschlüssen sind einerseits von Herschkowitzsch, anderseits von W. C. Heraeus (D.R.P. 175 385) ausgearbeitet worden. Beide gehen darauf hinaus, möglichst die Bildung von  $\beta$ -Quarz zu verhindern, indem nach anfänglichem langsamem Erhitzen, bevor die Umwandlung eingetreten ist, die Temperatur plötzlich bis zum Schmelzpunkt gesteigert wird. Als Material für Schmelztiegel kommt neben dem kostbaren Iridium auch Thorerde oder Zirkonoxyd in Betracht. Aus den verglasten Stücken werden nach dem D.R.P. 172 466 durch Ausbohren oder Pressen mit einem Stempel einseitig geschlossene Zylinder hergestellt, die dann vor dem Gebläse weiter verarbeitet werden. Einen anderen Weg beschreitet die Silica Syndicate Ltd. mit einem Verfahren, welches sich an die Methode Verneuils zur Herstellung künstlicher Korunde anschließt. Ein dünnes Rohr aus Bergkristall wird unter ständigem Erhitzen ausgezogen und mit feinem Pulver des gleichen Materials bestreut. Das durchsichtige Rohr wird dann ebenfalls vor dem Knallgasgebläse weiter verformt. Die angegebenen Verfahren liefern glasartige, völlig durchsichtige Produkte, ermöglichen aber nur die Herstellung kleinerer Gefäße, d. h. Rohre bis höchstens 50 mm Durchmesser und Kolben bis zu 1 l Inhalt. Der Preis für diese Ware ist gemäß der mühevollen Verarbeitung recht hoch.

Die zahlreichen Versuche, die zur Darstellung größerer Stücke mit geringem Anschaffungspreis unternommen wurden, gipfelten in dem Verfahren der Engländer Hutton, Bottomley und Page. An Stelle des kostbaren Bergkristalls benutzten sie Quarzsand als Ausgangsmaterial. Der Schmelzprozeß wird in einem elektrischen Ofen ausgeführt, in welchem der Sand um einen als Widerstand dienenden Graphitstab geschichtet ist. Nach erfolgter Schmelzung wird der Widerstand aus dem um ihn geschmolzenen Quarz herausgezogen, das noch plastische Rohr mit einer Preßluftleitung verbunden, an seinem freien Ende zusammengequetscht und nach Einstellen in eine entsprechende Form durch Aufblasen derselben völlig angepaßt. Die so erhaltenen Gefäße sind undurchsichtig mit silberiger, perlmutterartiger oder weißerdurchscheinender Oberfläche, besitzen aber mit Ausnahme der optischen Eigenschaften alle Vorteile der aus reinem Bergkristall hergestellten Geräte. Nach dieser Methode, die in England und Amerika von dem Thermal Syndicate Ltd. und in Deutschland von der Deutschen-Englischen Quarzschmelze G. m. b. H., der Tochtergesellschaft der Deutschen Ton- und Steinzeugwerke A.-G. und des Thermal-Syndicates ausgeführt wird, ist es möglich, auch große Gegenstände, wie z. B. Rohre bis 500 mm Durchmesser und Gefäße bis zu 100 l Inhalt fabrikationsmäßig ohne Verwendung von Knallgas und ohne mühselige Glasbläserarbeit herzustellen. Die Preise sind im Verhältnis zu denen der Bergkristallgegenstände sehr niedrig. Der für diese Erzeugnisse geschützte Name ist „Vitreosil“.

Diejenige Eigenschaft, welche die Quarzgefäße vor allen andern auszeichnet und sie geradezu unersetzlich macht, ist ihre große Unempfindlichkeit gegen schroffen Temperaturwechsel, die auf dem außerordentlich kleinen Ausdehnungskoeffizienten des geschmolzenen Quarzes beruht. Dieser beträgt zwischen 0 und 1000° =  $5,9 \times 10^{-7}$ . (Nach Callendar verringert sich die Ausdehnung oberhalb 1000°, um bei 1200° in eine Zusammenziehung überzugehen.) Auf Rotglut erhitzte Quarzgegenstände kann man ohne Schädigung des Materials in flüssige Luft eintauchen. — Quarz erweicht bei etwa 1550°, der eigentliche Schmelzpunkt liegt aber erst bei etwa 1700°. Demnach gehört Quarz in die Reihe der feuerfesten Produkte; doch sind seiner Verwendung in dieser Hinsicht Grenzen gesetzt. Bei längerem Er-

hitzen auf Temperaturen oberhalb 1200° tritt durch die allmähliche Umwandlung der amorphen Kieselsäure in Kristobalit Entglasung unter gleichzeitiger Lockerung des Gefüges ein. Da diese Zersetzung nach Untersuchungen von Rieke und Endell erst bei der Abkühlung der erhitzen Gegenstände auf etwa 230° vor sich geht, so empfiehlt es sich, Gefäße, die wiederholt hoch erhitzen werden müssen, nicht unter 230° abkühlen zu lassen. Staub und chemisch wirkende Stoffe beschleunigen die Entglasung, ebenso auch häufiger Temperaturwechsel. Bei höheren Temperaturen werden Quarzgefäße auch durchlässig für Gase; Wasserstoff beginnt bei 1000° zu diffundieren, Methan, Stickstoff und Sauerstoff bei 1300°, Helium bereits bei 200°. Die mittlere spezifische Wärme des Quarzes beträgt zwischen 100° und 1600° nach Wietzel 0,1850—0,2777. Die Wärmeleitung ist etwa 0,026, die Schmelzwärme etwa 3200 g Cal/Mol. Beim Schmelzen verliert Quarz die Doppelbrechung. Brechungsindex:  $nD = 1,45848$ . Mittlere Dispersion: 0,00675. Dispersionsvermögen: 0,01472. Relative Dispersion: 67,92. Für ultraviolette Strahlen ist Quarzglas durchlässig und zwar für Wellenlängen oberhalb 193  $\mu\mu$ .

Die Elastizitätskonstante beträgt 6970—7260 kg/qmm. Der Torsionsmodul, der bei 15°  $8,001 \times 10^{11}$  Dyn/qmm beträgt, wird mit steigender Temperatur geringer, bei 1060° verschwindet die Torsionskraft beinahe gänzlich. — Kompressibilität  $1,925 \times 10^{-6}$ . Druckfestigkeit nach Berndt: 19 800 kg/qmm. — Abhängig von ihrer Größe und Wandung halten Quarzrohre nach Dietrich Dampfdrucke bis 100 Atm. bei Temperaturen bis 300° aus. Bei stärkerem Erhitzen bis 1300° widerstehen die Rohre (10 mm lichter Durchmesser, 0,7 Wandung) noch Drucken bis 3 Atm. (Berthelot).

Das spezifische Gewicht schwankt zwischen 2,20 (geschmolzener Bergkristall) und 2,07 (Quarzgut), abhängig von der Masse der eingeschlossenen Luft. Die Härte beträgt 228 kg/qmm, nach der Mohrschen Skala: 7. Da geschmolzener Quarz beinahe ebenso spröde ist wie Glas, lassen sich Rohre kleineren Durchmessers (bis etwa 10 mm) mit einer guten Feile oder Carborundscheibe rütteln und nach dem Schnitt brechen.

Auf Grund der elektrischen Eigenschaften nimmt Quarz eine hervorragende Stellung als Isolator ein, besonders im Bereich höherer Temperaturen, wo andere Materialien versagen. Folgende Zahlen, welche sich auf Messungen des englischen Nationalen Physikalischen Laboratoriums beziehen, mögen dieses veranschaulichen.

Widerstand in Megohm/cm			
Temperatur	Geschm. Quarz	Glas Kalk-Soda	Jenaer Glas, Verbrennungsgeräte
150°	über 200 000 000	unter 100	über 18 000 000
800°	etwa 20	—	etwa 0,01

Die Durchschlagfestigkeit von Quarzglas ist etwa 25 000 Volt pro Millimeter. Auf der Oberfläche des geschmolzenen Quarzes kondensiert sich Feuchtigkeit nicht, so daß die Oberflächenverluste gering sind. In nachstehender Tabelle sind die Eigenschaften des Quarzes denen der besten Hartporzellane gegenübergestellt.

Bei der hier gegebenen Übersicht ist die Durchlässigkeit des Quarzglases für ultraviolettes Licht besonders auffallend. — In bezug auf seine chemischen Eigenschaften ist Quarz als Säureanhidrit in hohem Maße „säurefest“; von Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure wird er auch bei den höchsten in Betracht kommenden Temperaturen nicht angegriffen. Als „wasserbeständiges“ Glas nimmt Quarz die erste Stelle ein, ist indessen vor Berührung mit basischem Material bei höheren Temperaturen zu schützen, da sich dabei an der Oberfläche Silicate bilden, welche bei späterem Erhitzen durch ihre größere Ausdehnung den Gegenstand sprengen können. Auch Staub und Schweiß schädigen das Material. Flecke von Laboratoriumsgeräten können durch geschmolzenes Bisulfit entfernt werden. Schmelzen müssen in noch flüssigem Zustande ausgegossen werden.

Geräte aus Quarzgut oder Quarzglas bieten in vieler Hinsicht einen guten Ersatz für die fast unbelzahlbar gewordenen Platingefäße, mit denen sie viele Eigenschaften gemeinsam haben, z. B. den hohen Schmelzpunkt, die Widerstandsfähigkeit gegen Temperaturwechsel und die Unangreifbarkeit gegenüber vielen chemischen Substanzen. Das ist für unsere chemische Großindustrie von ganz besonderer Bedeutung. Beispielsweise sind durch Verwendung von Quarzgut die früher zur Konzentration der Schwefelsäure benutzten Platinapparate von etwa 45 kg Gewicht entbehrlich geworden. Im chemischen Laboratorium ist Quarz besonders für solche Arbeiten, bei denen durch plötzliche Abschreckung ein stationärer Zustand herbeigeführt werden soll, ein geradezu unersetzliches Gefäßmaterial

Tabelle<sup>1)</sup> der physikalischen Eigenschaften von Quarz und Hartporzellan.

	Geschmolzener Quarz	Hartporzellan
Dichte . . . . .	2,10	2,3—2,5
Zugfestigkeit . . . . .	über 700 kg/qcm	300 kg/qcm
Druckfestigkeit . . . . .	19800 kg/qcm	4000 kg/qcm
Elastizitätsmodul . . . . .	7200 kg/qcm	8500 kg/qcm
Mittlere spezifische Wärme . . .	0,2313 (100°—1600°)	0,221 (20°—400°)
Ausdehnungskoeffizient . . . . .	0,0000059	0,0000038
Wärmeleitfähigkeit . . . . .	0,0026	über 0,0025
Schmelzpunkt . . . . .	1700°—1800°	etwa 1670°
Erweichung . . . . .	etwa 1500°	etwa 1400°
Elektr. Widerstand bei 727° . . .	400000 Ohm	170000 Ohm
Durchschlagfestigkeit . . . . .	80000 Volt	40000 Volt
Dielektrizitätskonstante . . . . .	bei 1,2 mm Dicke 3,5—3,6 absolut	bei 2,5 mm Dicke 5,7 hoch
Gewichtsbeständigkeit . . . . .	absolut	sehr hoch
Chem. Widerstand gegen H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . .	angegriffen	angegriffen
Chem. Widerstand gegen NaOH . . . . .		
Durchlässigkeit für ultraviolettes Licht . . . . .	bis etwa 180 μμ (223 kg/qmm in abs. Zahlen, 7 nach Mohr 3,161	—
Härte . . . . .	7 nach Mohr	—
Temperaturleitfähigkeit . . . . .		
Thermischer Widerstandskoeffi- zient . . . . .	145,7	6,24

<sup>1)</sup> Nach Singer, Die Keramik, S. 297. Braunschweig 1923.

und findet ferner als Schutzrohr für Thermoelemente, in Form von Tiegeln, Verbrennungsröhren, Quecksilberdampfstrahlpumpen usw., Verwendung. In der Physik wird Quarzglas für Mikrowagen, Spiralmanometer, Normalmeßstäbe, Kompensationspendel, Thermometerröhren, Torsionsfäden und andere Zwecke gebraucht, in der Elektrotechnik unter anderm für die Isolatoren der Entstaubungsanlagen nach Cottrell, für Schutzmuffen, elektrische Kondensatoren und Teile von Entladungsrohren. Auch in der Heilkunde haben sich Quarzgeräte eingebürgert; z. B. für Petrischalen, Spritzen, Spatel, Pipetten und Meßgefäß, denn die Verwendung von Quarz erlaubt eine schnelle Sterilisation durch Erhitzen, ohne die Gefahr des Zerspringens in sich zu schließen. Von hervorragender Bedeutung ist die Verwendung von Quarzglas für Quecksilberdampflampen, in denen ein Licht erzeugt wird, das sehr reich an ultravioletten Strahlen ist (künstliche Höhensonnen). Gewöhnliches Glas könnte bei den dabei entstehenden Temperaturen wegen seines niedrigen Schmelzpunktes nicht benutzt werden, ganz abgesehen davon, daß es den größten Teil der ultravioletten Strahlen absorbieren würde. [A. 210.]

## Darstellung von Aluminiumchlorid aus Ton enthaltenden Verbindungen.

Von Prof. P. P. BUDNIKOFF.

Mitteilung aus dem Laboratorium für anorganische chemische Technologie an dem Polytechnischen Institut zu Iwanowo-Wosnessensk, Rußland.

(Eingeg. am 22/11. 1923.)

Aluminiumchlorid wurde zuerst von Erstedt<sup>1)</sup> im Jahre 1828 durch Bearbeitung einer Mischung aus Ton und Kohle mit Chlor bei dunkler Rotglut erhalten.

Wöhler und Bunsen<sup>2)</sup> vervollkommenet diese Methode und Deville<sup>3)</sup> führte sie in die Industrie ein. Zur Entfernung des Eisens aus dem Aluminiumchloridschlagen Weber<sup>4)</sup> und Dumas<sup>5)</sup> vor, das Chlorid über verteiltem Aluminium zu destillieren. Gemäß einem D.R.P. erhält man wasserfreies Aluminiumchlorid durch Einwirkung von Chlorwasserstoffgas auf ein Gemisch aus Ton und Kohle, wobei der Ton vorher durch heißes Generatorgas bei dunkler Rotglut entwässert wurde. Warren<sup>6)</sup> schlug vor, den Ton mit einem Dampfgemisch aus Naphtha und Chlorwasserstoff zu reduzieren. Meyer<sup>7)</sup> erhielt Aluminiumchlorid aus Ton durch Einwirkung von Tetrachlor-kohlenstoff vermischt mit Stickstoff bei dunkler Rotglut. Faure<sup>8)</sup>

<sup>1)</sup> Erstedt u. Wöhler, An. Ch. Ph. 37, 66 [1828].

<sup>2)</sup> I. c.

<sup>3)</sup> Deville, An. Ch. Ph. 43, 11 [1855].

<sup>4)</sup> Weber, An. Ph. Chem. S. 101. 465 [1857]; 103, 259 [1858].

<sup>5)</sup> Dumas, An. Ch. Ph. (3) 55 [1859].

<sup>6)</sup> Warren, Chem. N. 55, 192 [1887].

<sup>7)</sup> Meyer, Ber. Chem. G. 20. 1681 [1887].

<sup>8)</sup> Faure, C. 7, 107, 839 [1888].

erhielt Aluminiumchlorid durch Hinüberleiten eines Stromes von Chlorwasserstoffgas, das vorher mit Naphthalin gesättigt worden war, über glühendem Ton und Bauxit. Marberg<sup>9)</sup> bearbeitete zu diesem Zwecke Aluminiumbronze mit Chlorwasserstoffgas. Escales<sup>10)</sup> schlug vor, auf fein verteiltes Metall mit Chlorwasserstoffgas in der Kälte einzuwirken, wobei die Reaktion mit einer kleinen zur Rotglut erhitzen Menge von Aluminium eingeleitet wird.

Gustavson<sup>11)</sup> leitete einen Chlorstrom über vorher bis zum Reaktionsbeginn erhitzen metallisches Aluminium.

Von anderen Verfahren kann man auf das D.R.P. 21154 hinweisen, wonach Aluminiumchlorid durch Einwirkung von Aluminiumsulfat auf eine Calciumchloridlösung erhalten wird. Die erhaltene Lösung von Aluminiumchlorid wird von dem gebildeten Niederschlage Calciumsulfat abfiltriert und in verzinnten kupfernen Vakuumkesseln konzentriert, wobei durch die Lösung öfters Chlorwasserstoffgas zwecks Verminderung der Löslichkeit des Aluminiumchlorids hindurchgeleitet wird.

Beim Erkalten der konzentrierten Flüssigkeit kristallisiert das Salz aus.

Es gibt ein Patent (D.R.P. 40393), nach welchem durch Einwirkung von Chlorwasserstoffgas auf ein Gemisch von Kohle und Chlornatrium bei hoher Temperatur das Doppelsalz AlCl<sub>3</sub>·3NaCl (D.R.P. 40393) überdestilliert.

Von allen aufgezählten Verfahren wird zurzeit in der Praxis nur das angewandt, nach welchem das Aluminiumchlorid durch Einwirkung eines Chlorstromes auf metallisches Aluminium erhalten wird. Das Aluminium benutzt man dabei in Form von Pulver, Spänen u. dgl. Die Reaktion wird bei Rotglut so geleitet, daß das gebildete Aluminiumchlorid sich in den kalten Teilen der Apparatur niederschlagen kann. Das so erhaltene Produkt ist durch die Beimischung von Ferrichlorid schwach gelb gefärbt. Unsere Untersuchungen zeigten, daß Aluminiumchlorid mit Erfolg aus verschiedenen Tonverbindungen durch Einwirkung von Kohlenoxychlorid oder Schwefelchlorid mit oder ohne Gegenwart von Kohle bei Rotglut erhalten werden kann.

Als Ausgangsprodukt benutzten wir Kaolin von folgender Zusammensetzung:

SiO <sub>2</sub>	47,84 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	38,19 ,
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,70 ,
CaO	0,65 ,
MgO	Spuren
Alkalien	0,66 %
Flüchtige Stoffe	12,20 ,
	100,24 %

Eine bestimmte Einwage Kaolin wurde im Porzellanschiffchen in eine Porzellanröhre hineingeschoben und samt derselben im elektrischen Ofen (Heraus) erhitzt. In diesem Ofen wurden Untersuchungen bei verschiedenen Temperaturen angestellt, die mit dem Le-Chatellier-Thermometer bestimmt wurden. Vor dem Erhitzen wurden alle Verbindungsstellen sorgfältig verschmiert, die Luft darauf durch das entsprechende Gas aus der Apparatur verdrängt, worauf mit dem Erhitzen begonnen wurde. Das Aluminiumchlorid kondensierte sich in den kalten Teilen des Auffanggefäßes, wo es vom Wasser zerlegt wurde.

Der im Schiffchen nach der Reaktion verbliebene Rest wurde ebenfalls auf Anwesenheit von Chloriden nach dem Glühen geprüft.

Bei Einwirkung von Phosgen auf Kaolin, Bauxit, Aluminiumoxyd und -sulfat bei hoher Temperatur werden diese in Aluminiumchlorid verwandelt oder umgesetzt.

Bei 1000° während einer Stunde erreicht die Zersetzung bei Anwendung von COCl<sub>3</sub> im besten Falle 35,8%; in Gegenwart von Kohle steigt die Schnelligkeit der Reaktion außerordentlich: in demselben Zeitabschnitt erreichte die Umsetzung bei 1000° 98%.

Die Herabsetzung der Temperatur bis auf 800° verlangsamt die Reaktion, und in diesem Falle erreicht die Ausbeute 56,3%.

Bei Einwirkung von Phosgengas bei 1000° auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> findet vollständige Umsetzung in Aluminiumchlorid statt, die Ausbeute beträgt somit 100%.

Wenn man als Ausgangsmaterial Bauxit verwendet, mit einem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalte von 62%, so beträgt die Ausbeute bei 1000° in Anwesenheit von Kohle 98,3%, bei Verwendung von Aluminiumsulfat findet vollständige Umsetzung schon bei 500° ohne irgend welchen

<sup>9)</sup> Marberg, Ber. Chem. G. 22, 2658 [1888].

<sup>10)</sup> Escales, Ber. Chem. G. 30, 1314 [1897]; siehe auch D.R.P. 76909.

<sup>11)</sup> Gustavson, Chem. Centr. Bl. 1. 814 [1901].

<sup>12)</sup> Bodenstein und Dunant, Ztschr. f. phys. Chem. 61, 437 [1907].