

Experimenteller Teil.

Die Kurven wurden in der üblichen, früher beschriebenen Weise¹⁰⁾ aufgenommen. Der Kontaktstoff wurde in feiner Verteilung auf den Zündtellern aus V₁A-Stahl untergebracht, zwischen den einzelnen Stoffeingaben wurden durch mehrfaches Anheben der Zündteller die Abgase aus den Kammern entfernt. Die Möglichkeit, daß durch die Tiegelwendung die Kontaktwirkung beeinflußt werden konnte, mußte bei dieser Arbeitsweise unberücksichtigt bleiben. Da wir beobachtet hatten, daß die frisch bereiteten Kontakte teilweise bei den ersten Zündungen wirksamer waren (der Szp. von Benzol liegt bei Verwendung von frisch bereitetem Kobaltoxyd bei 190°, später bei 250°), haben wir vor Aufnahme der Kurven den Kontakt durch längeren Gebrauch auf gleichmäßige Wirksamkeit eingestellt.

Die Versuchsergebnisse zeigen, daß bei Selbstentzündungen die verschiedensten Stoffe katalytische Wirkungen von weit-

¹⁰⁾ Ztschr. angew. Chem. 45, 597 [1932].

tragender Bedeutung ausüben können, und daß bei der Aufklärung der Ursachen von Selbstentzündung neben den bereits bekannten Faktoren auch Kontaktwirkungen einbezogen werden müssen.

Zusammenfassung.

- Der katalytische Einfluß einer größeren Zahl von Stoffen auf Selbstentzündungsvorgänge wurde geprüft und durch Selbstentzündungskurven die Art und Stärke der Kontaktwirkung veranschaulicht.
- Auch bei Gegenwart von Kontaktstoffen ist die Selbstentzündung in erster Linie abhängig von der Temperatur, der Sauerstoffdichte der Umgebung und der chemischen Konstitution des Zündstoffes.
- Der Bedarf an Zündungssauerstoff wurde ermittelt und dabei eine die Selbstentzündung beschleunigende oder hemmende Wirkung der Kontaktstoffe festgestellt. [A. 95.]

Schmelzbereiche von Siliciumdioxyd-Glasoxyd-Systemen und einige daraus zu ziehende Schlüsse.

Von Dipl.-Ing. M. HOLLENWEGER, Bonn, und Dr.-Ing. H. RUMPELT, Dresden.
(Institut für Kolloidchemie der Techn. Hochschule Dresden.)

(Eingeg. 27. Juni 1933.)

Es ist allgemein bekannt, daß man durch Zusatz verschiedener Fremdstoffe, z. B. Kreide, Feldspat, Kaolin, Mennige, Soda, Borax usw., zu Quarz den Schmelzpunkt der so entstandenen Systeme beeinflussen kann. Der selbe liegt um so tiefer, je mehr Anteile Fremdstoffe in dem Gemenge vorhanden sind. In dieser Hinsicht wirksam sind in den einzelnen Fremdstoffen bestimmte Molekülgruppen, so beim Feldspat das K₂O, das Al₂O₃, bei der Mennige das PbO. Man kann aber nicht durch Zusatz großer Mengen solcher Fremdstoffe zu Quarz den Schmelzpunkt des Gemisches beliebig weit herabdrücken. Die Verhältnisse liegen hier analog der Lösung eines Salzes, z. B. in Wasser. Im Falle der Quarz-Fremdstoff-Gemenge muß man den Quarz als Lösungsmittel ansehen, die Fremdmoleküle sind die zu lösenden Stoffe. Da nun Quarz von einem Stoff nicht genügend lösen kann, müssen, zwecks weiterer Herabsetzung der Schmelztemperatur, noch andere Fremdmoleküle zugesetzt werden. Aus diesem Grunde sind die Segerkegel nicht nur aus Quarz und einem Fremdstoff aufgebaut, sondern die höheren Nummern enthalten deren drei, die niedrigschmelzenden bis zu sechs.

Der eine von uns¹), von dem auch die meisten theoretischen Überlegungen stammen, hat in zwei Kurvenbildern die Abhängigkeit der Schmelztemperaturen von Quarz-Fremdstoff-Gemischen von der Anzahl der beigemengten Fremdmoleküle aufgetragen. Als Beispiel sind die Segerkegel gewählt worden, bei denen obengenannte Bedingung, daß von sämtlichen Fremdmolekülen alles im Quarz in Lösung gehen muß, eingehalten ist. In Abb. 1 sind als Abszisse die Prozente Fremdmoleküle, als Ordinate die Schmelztemperaturen aufgetragen. Die Kurve stellt eine Hyperbel dar. In Abb. 2 ist als Abszisse das Verhältnis Mole Kieselsäure/Mole Fremdmole gewählt, während die Ordinate wiederum die Temperaturachse ist. Es ergibt sich uns eine Gerade.

Auf Grund dieser aus der Erfahrung abgeleiteten Abhängigkeit der mittleren Schmelztemperatur der Segerkegel von dem Molenvorhältnis, wobei im Zähler des Molenbruches die Anzahl der Kieselsäuremoleküle K und im Nenner die Summe sämtlicher anderer in der Mischung anwesenden Moleküle fremder Stoffe F stehen, ergibt sich folgende Beziehung:

$$\frac{K}{F} = C_1 \cdot (T - T_0)$$

Dabei bedeutet C₁ eine Konstante, T die absolute Schmelztemperatur und T₀ die Temperatur, bei der die Gerade die Ordinatenachse schneidet. Multiplizieren wir

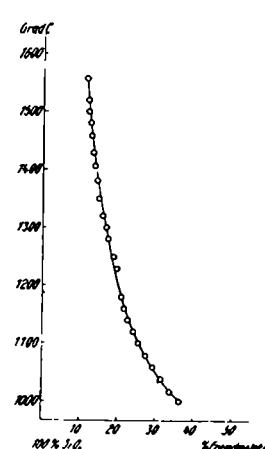


Abb. 1.

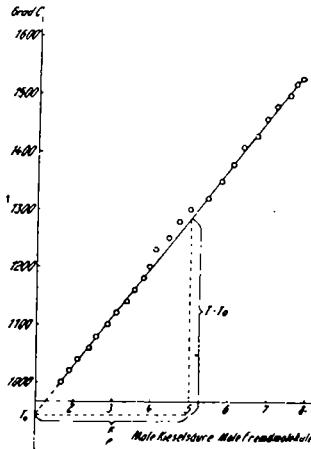


Abb. 2.

beide Seiten der Gleichung mit dem Molekulargewicht der Kieselsäure und dividieren ebenfalls beide Seiten mit dem spezifischen Gewicht der Kieselsäure, so wird die Dimension der linken Seite der Gleichung:

$$\frac{\text{Mole Kieselsäure}}{\text{Fremdmole}} \cdot \frac{\text{Gewicht}}{\text{Mole Kieselsäure}} \cdot \frac{\text{Volumen}}{\text{Gewicht}} = \frac{\text{Volumen}}{\text{Fremdmole}}$$

Das ist aber nichts anderes als das spezifische Volumen der Fremdmole v_f. Das in die Gleichung eingesetzt, gibt:

$$1) \quad v_f = C_2(T - T_0)$$

Da der Druck im vorliegenden Fall als konstant angesehen werden kann, liefert die abgeleitete Gleichung demnach eine Beziehung zwischen dem spezifischen Volumen der Fremdmole und der Schmelztemperatur bei konstantem Druck, sie ist also eine Zustandsgleichung der Schmelzlinie bei konstantem Druck. Die Gleichung gilt nur unter der Voraussetzung, daß alle vorhandenen Stoffmengen in der Kieselsäure in Lösung gehen.

Die allgemeine Zustandsgleichung der idealen Gase lautet:
 $p \cdot v = R \cdot T$

p ist wieder der Druck, v das spezifische Volumen, R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur.

Diese Gleichung können wir für konstanten Druck auch schreiben: $v = C_3(T - T_0)$,

¹⁾ M. Hollenweger.

wobei T_a die absolute Temperatur 0 bedeutet. Eine Gegenüberstellung der Gleichungen 1 und 2 zeigt, daß beide Gleichungen vollkommen gleich gebaut sind. Van 't Hoff hat auf Grund theoretischer Untersuchungen gezeigt, daß zwischen den Gesetzen einer verdünnten physikalischen Lösung und den Gasgesetzen ähnliche Beziehungen bestehen. Da dies, wie wir vorstehend gezeigt haben, auch im Falle der Schmelzkurve der Segerkegel der Fall ist, können wir umgekehrt den Schluß ziehen, daß wir es in unserem Fall mit physikalischen Lösungen zu tun haben.

Gleichung 1 läßt sich auf die Form bringen:

$$C_1 = c_f \cdot (T - T_0)$$

$1/v_f = c_f$ ist die Konzentration der Fremdmoleküle. Das ist die Gleichung einer Hyperbel, welche die Temperaturachse und eine Parallele durch die Temperatur T_0 zur Abszissenachse als Asymptoten hat (Abb. 1). Würde diese Hyperbel für den ganzen Konzentrationsbereich der Schmelzlinie entsprechen, so müßte bei der Konzentration 0 der Fremdmoleküle, d. h. beim reinen Quarz, die Schmelztemperatur unendlich hoch liegen. Da dies nicht der Fall ist, muß für die niedrigeren Konzentrationen eine andere Schmelzkurve vorliegen.

Als Schmelztemperaturen werden bei den Segerkegeln diejenigen Temperaturen bezeichnet, bei denen die Spitze des Kegels die Unterlage berührt. Nun beginnt aber das Schmelzen schon ehe der genannte Fall eintritt und setzt sich auch nach dem Berühren der Unterlage durch den Kegel fort. In Wirklichkeit haben wir es also nicht mit Schmelzpunkten, sondern mit Schmelzbereichen zu tun.

Die Schmelzbereiche von Quarz-Fremdstoff-Gemischen, oder genauer von Siliciumdioxyd-Glasoxyd-Systemen, zu untersuchen, ist der Zweck der vorliegenden Arbeit.

Versuchsmaterial. Aus den Abb. 1 und 2 ist ersichtlich, daß schon geringe Änderungen in den Mengen der Fremdmoleküle bedeutende Verschiebungen der Schmelztemperaturen bringen. Man kann deshalb das Material nicht als gutgemischtes Pulver in einen Tiegel füllen und dann diesen im Ofen erhitzen. Ganz gleich welches Tiegelmaterial verwendet wird, stets wird, auch schon unterhalb des Schmelzpunktes des Tiegelinhaltes, etwas von der Tiegelwandung in den Inhalt diffundieren und so dessen Gehalt an Fremdmolekülen verändern. Aus diesem Grunde wurden die Tiegel umgangen und die zu untersuchenden Mischungen als Kegel von 25.25 mm Basisfläche, 25 mm Höhe und 12.12 mm oberer Fläche in den Ofen gebracht. Sie wurden auf ein 30% Platin-Iridium-Blech gesetzt, das wiederum auf einer Unterlage aus Ofenmasse ruhte. Um den Diffusionsweg vom Platin-Iridium-Blech bis in das Innere des Kegels noch möglichst lang und eng zu gestalten, wurden den Kegeln noch je vier Füßchen von 3 mm Höhe angesetzt. (Abb. 3 gibt ein solches Kegelchen und die Unterlage wieder.) Aus später noch auszuführenden Gründen wurden die niedrigschmelzenden Kegel auf ihrer oberen Fläche mit einem 6 mm weiten und 12 mm tiefen Loch versehen.

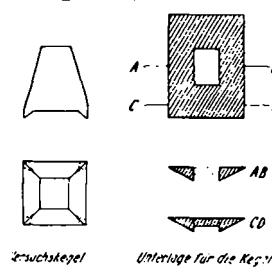


Abb. 3.

Hergestellt werden die Kegel durch Mischen von Quarz mit verschiedenen Mengen Feldspat, Kaolin, Kreide und Mennige. Letztere wurde nur den niedrigschmelzenden Kegeln zugesetzt, da diese so viel Fremdmoleküle brauchen, daß das Lösungsvermögen des Quarzes für die Moleküle, die im Feldspat, im Kaolin und in der Kreide enthalten sind, erschöpft ist. Feldspat liefert an Fremdmolekülen K_2O und Al_2O_3 , Kaolin Al_2O_3 , Kreide CaO und Mennige PbO . Beim Herstellen der Mischungen wurde stets darauf geachtet, daß die Fremdmoleküle in folgenden Verhältnissen vorliegen: 0,7 Mol Al_2O_3 : 0,3 Mol K_2O : 0,7 Mol CaO bzw. für niedrigschmelzende Kegel 0,7 Mol CaO : 0,3 Mol K_2O : 0,7 Mol PbO : 0,3 Mol Al_2O_3 . Die Praxis hat gezeigt, daß diese

Verhältnisse günstige Ergebnisse liefern. Die erforderlichen Mengen an Feldspat, Kreide, Kaolin bzw. Mennige und an Quarz wurden in Wasser aufgeschlämmt und sehr gut gemischt. Nachdem diese Aufschlämung genügend eingetrocknet war, wurden mittels einer Form die Kegel aufgestampft. Sie wurden getrocknet und in einem „Simonofen“ aus der Berliner Porzellanmanufaktur bis etwa 700° vorgebrannt. Ehe Schmelzversuche angestellt wurden, wurden die höher schmelzenden Kegel in dem noch zu beschreibenden Versuchsofen bis etwa 100° unter den vermutlichen Schmelzanfang vorgebrannt, während für die Kegel mit den höchsten Prozentsätzen an Fremdmolekülen die Temperaturen des Simonofens zum Vorbrennen bequem ausreichten.

Öfen. Zu den Schmelzversuchen wurden hauptsächlich zwei Kryptolwiderstandsöfen verwendet. Sie wurden nach einem Vorschlag von Reiner²⁾ selbst gebaut. Sie bestehen aus einem Kasten, dessen 30 mm starke Wandung aus einer Mischung von 65 Gewichtsteilen Korund 1 mm Korngröße, 20 Gewichtsteilen Korund einer Korngröße $\frac{1}{10}$ mm und 15 Gewichtsteilen Zettitzer Normalkaolin aufgestampft worden ist. Die Innenmaße des Kastens sind 300.250.250 mm. Genau in der Mitte des Ofens in der Richtung der Längsachse verläuft ein Rohr von 70 mm lichter Weite und 10 mm Wandstärke. Dieses Rohr, aus derselben Masse wie der Ofen, soll den zu schmelzenden Kegel aufnehmen. Wenn der Ofen mit Widerstandsmasse gefüllt ist, liegt das Rohr vollkommen in diese eingebettet. Die konstruktiven Einzelheiten und die Art der Füllung des Ofens sind aus Abb. 4 zu entnehmen. Es mag zuerst

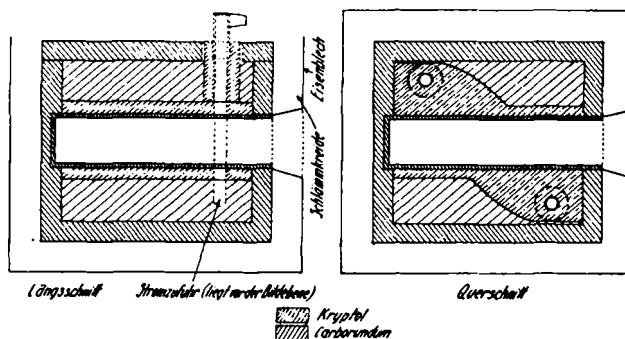


Abb. 4.

erscheinen, als ob die Ausmaße des Kastens zu groß gewählt sind, da, wie aus der Zeichnung ersichtlich, ein großer Teil desselben mit dem nichtleitenden Siliciumcarbid gefüllt ist. Aber gerade diese große Menge nichtleitender Füllung, die von dem Kryptol, das um das Rohr herum liegt, mitgeheizt werden muß, verleiht dem Ofen eine große Trägheit, die einen gleichmäßigen Temperaturanstieg garantiert. Zur Stromzuführung dienen vollkommen in Kryptol eingebettete Wechselstromkohlen von 25 mm Durchmesser. Auch dort, wo sie durch die Siliciumcarbidschicht, die oberhalb des Kryptols liegt, führen, sind sie von einem Ring von Kohlegrieß umgeben, da das glühende Siliciumcarbid die Kohlen angreift, wenn es mit denselben in Berührung kommt. Durch dichtsitzende Kupferkappen wird der Strom aus dem Netz an die Kohlen geleitet. Das untere Ende der Kappen sitzt in dem erwähnten Kryptolring. Da auf diese Weise der Luftzutritt an die beim Stromdurchgang erhitzten Kohlen vermieden wird, brennen diese nicht so schnell ab. Nachdem der Ofen gefüllt ist und die Kohlen eingesetzt sind, wird ein 30 mm starker Deckel aus Ofenmasse aufgesetzt. Für die Durchführung der Kohlen sind an zwei gegenüberliegenden Ecken zwei Löcher ausgespart. Zum Zwecke der besseren Wärmeisolation wird dann der Ofen in einen Eisenblechkasten von den Ausmaßen 460.410.330 mm gesetzt und der Zwischenraum zwischen Eisenblech und Ofenwandung mit Schlammkreide ausgefüllt. Gefahren werden die Öfen mit 100 A und 110 V. Zum etwaigen Regulieren der Stromstärke ist ein Wasserwiderstand zwischen Netz und Ofen geschaltet. Die Schaltung zeigt Abb. 5. In dieser Skizze sind auch drei Simonöfen, die zum Vorbrennen der Kegel dienen, mit aufgeführt.

Für die Bestimmung des Schmelzbeginnes der Kegel mit mehr als 30% Fremdmolekülen konnten diese Öfen nicht ver-

²⁾ Reiner, Chem. Fabrik 3, 101 [1931].

wendet werden. Diese Schmelztemperaturen liegen so niedrig, daß selbst ein Heizstrom von geringer Amperezahl die Ofen-temperatur rasch steigen ließ, da bei solch niedrigen Temperaturen die Wärmestrahlung des Ofens noch sehr gering war. Der rasche Temperaturanstieg des Ofens machte es aber unmöglich, daß sich der Schmelzwärmeverbrauch durch schwächeren

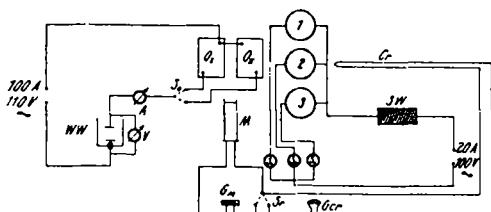


Abb. 5. Schaltungsschema.

O _I	Kryptolöfen
O _{II}	Wechselschalter für 100 A
S ₀	Ampermeter
V	Voltmeter
WW	Wasserwiderstand
1	
2	Simonöfen
3	
S ₁	
S ₂	Schalter für Simonöfen
S ₃	
SW	Walzenwiderstand
Cr	Chrom/Chrom-Nickel-Thermoelement
M	Mikrotherm
S _T	Schalter für Thermoelemente
G _m	Galvanometer für Mikrotherm
G _{Cr}	Galvanometer für Chrom/Chrom-Nickel-Thermoelement

Temperaturanstieg im Material bemerkbar machte. Deshalb wurden die Anfangsschmelzpunkte in einem Simonofen gemessen, dessen Temperaturanstieg in diesem Bereich langsam genug war. Die Endschmelztemperaturen der Kegel mit über 30% Fremdmolekülen wurden in einem zweiten Versuche an einem neuen Kegel im Kryptolwiderstandsofen bestimmt.

Meßinstrument. Es müssen Temperaturen von 800—1800° gemessen werden. Da bei oft hintereinander folgenden Helligkeitsvergleichen Ermüdungsgefahr für die Augen besteht, wurde ein Gesamtstrahlungspyrometer, und zwar das „Mikrotherm“ gewählt³), bei dem am Galvanometer nur die Millivoltzahl, bzw. die auf ersterem aufgetragene Temperatur abgelesen zu werden braucht. Da die Zahlenangaben zwischen 800 und 900° auf dem Galvanometer noch sehr eng zusammengedrängt sind, konnte das Instrument nicht für die Messung der Anfangstemperaturen der Kegel mit mehr als 30% Fremdmolekülen verwendet werden. Durch hohe Thermokraft schon bei niederen Temperaturen zeichnen sich die Cr/Cr-Ni-Elemente aus. Ein solches stabförmiges Thermoelement wurde daher für die Temperaturmessung der Kegel verwendet, deren Anfangsschmelzpunkte im Simonofen bestimmt wurden. Die niedrigschmelzenden Kegel waren auf ihrer Oberseite mit Löchern versehen, in die die Lötstelle des Cr/Cr-Ni-Elementes versenkt wurde. Um zu verhindern, daß das Metall des Elementes mit der zu schmelzenden Masse in Berührung kam, wurde die Lötstelle mit einer 30%igen Platin-Iridium-Blechmanschette umgeben.

Versuchsergebnisse. In Abb. 6 sind die Zeit-Temperaturkurven für die Kegel mit 25%, 20%, 12,5%, 10%, 6%, 1% und 0% Fremdmolekülen abgebildet. Die Auswertungen dieser und der übrigen Kurven sind in Tabelle 2 niedergelegt. Parallelmessungen zeigten, daß die relative Genauigkeit der Ergebnisse etwa ± 7% beträgt.

³) Hersteller: Braun u. Co., Berlin-Reinickendorf-Ost.

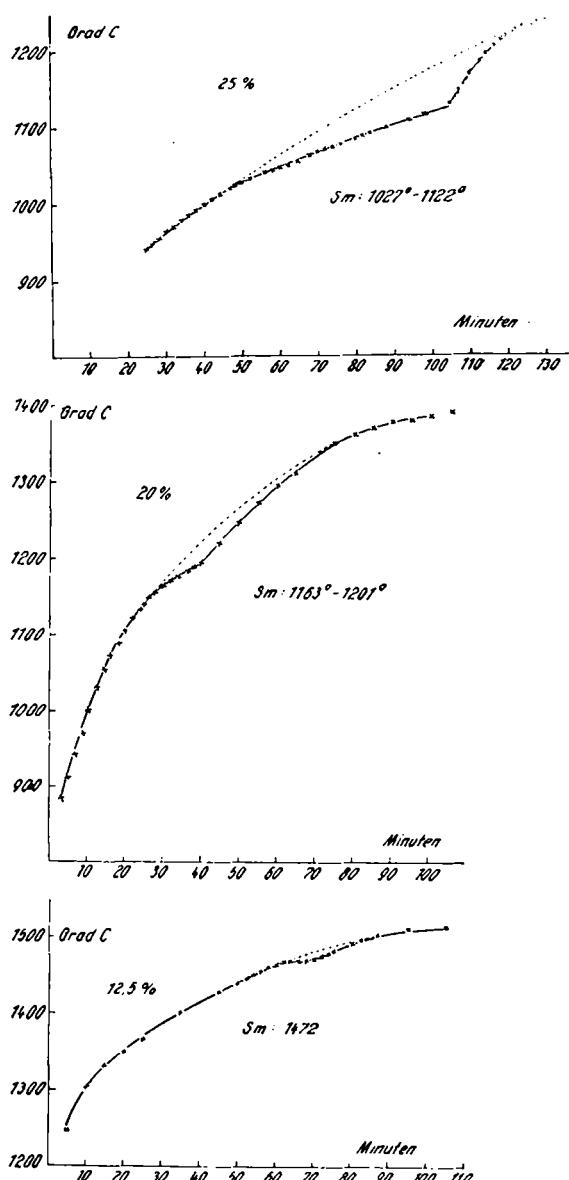


Abb. 6 a.

Tabelle 1.

% Fremdmoleküle	K/F	Schmelztemperaturen
45	1,22	817—971
40	1,50	870—990
35	1,86	908—1040
30	2,33	970—1078
25	3,00	1025—1119
20	4,00	1161—1201
15	5,66	1341—1383
12,5	7,00	1472
10	9,00	1563
9	10,11	1581
8	11,50	1600—1607
7	13,28	1609—1635
6	15,67	1630—1660
5	19,00	1650—1693
3	32,33	1699—1720
2	49,00	1725—1735
1	99,00	1735—1740
0	∞	1740

Mit Hilfe dieser Tabelle sind Abb. 7 und 8 konstruiert worden. Während in Abb. 7 die Abszisse die Prozentzahlen an Molen Fremdmolekülen darstellt, bedeutet sie in Abb. 8 das Verhältnis Mole Kieselsäure/Mole Fremdmoleküle. Die Ordinate ist in beiden Fällen die Temperaturachse. Da Abb. 8 aufschlußreicher ist als Abb. 7, soll diese näher diskutiert werden.

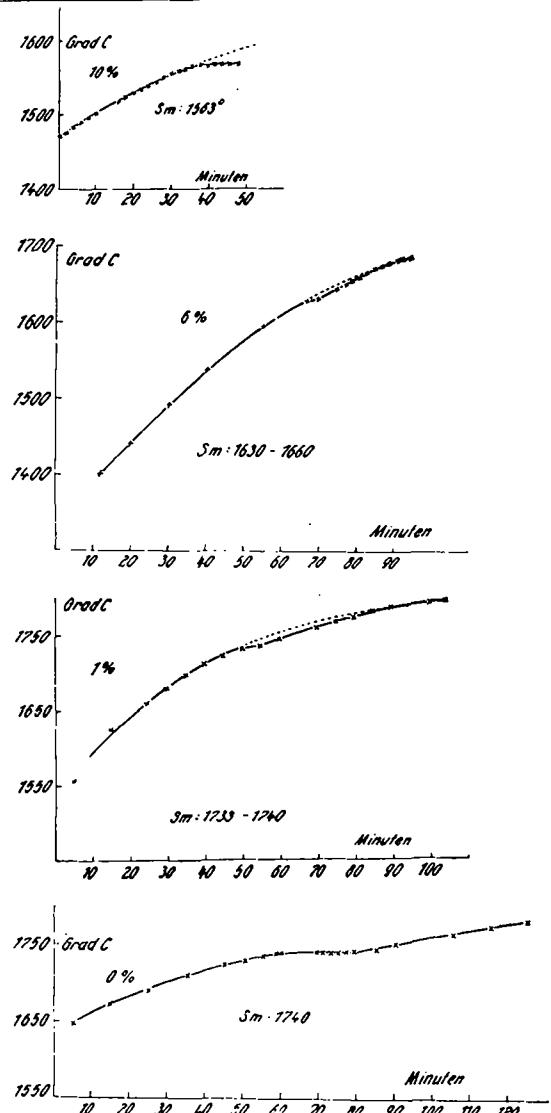


Abb. 6 b.

Die Kurven stimmen mit den Kurven der Segerkegel (Kurven 1 und 2) gut überein, nur die Schmelzpunkte der Kegel mit weniger als 10% Fremdmolekülen liegen tiefer als die der Segerkegel. Der Grund ist darin zu suchen, daß bei den hier angestellten Versuchen darauf geachtet worden ist, daß der Anteil Al_2O_3 den Wert 0,7 in dem Verhältnis der Fremdmoleküle nicht übersteigt, während bei den Segerkegeln dieser Anteil mit höherer Kegelnummer steigt, und bei den Segerkegeln mit weniger als 10% Fremdmolekülen geht die Zusammensetzung in ein anderes System über, in dem nur SiO_2 und Al_2O_3 enthalten sind.

Betrachtet man Abb. 8 in der Richtung vom Wert $K/F = 0$ zu höheren Werten, so fallen zwei Abschnitte auf. Der erste reicht bis zum Punkt A. Die Anfangs- und Endschmelztemperaturen der einzelnen Kegel liegen auf zwei Geraden, die sich im Punkt A schneiden. Das bekannte van 't Hoff'sche Gesetz sagt über verdünnte physikalische Lösungen aus, daß die relative Gefrierpunktserniedrigung proportional der molekularen Konzentration, unabhängig von allen stofflichen Sonderheiten, also nur durch das Molverhältnis von gelöstem Stoff und Lösungsmittel bestimmt ist. Zahlreiche Untersuchungen über die Gefrierpunkte nichtwässriger Lösungen haben gezeigt, daß im allgemeinen bei Lösungen von Nichtelektryten in fast allen Lösungsmitteln obiges Gesetz auch für höhere Konzentrationen Gültigkeit besitzt. Wie Abb. 8 zeigt, besteht in unserem Falle bis zum Punkt A Proportionalität zwischen der Gefrierpunktserniedrigung

und dem Molenverhältnis. Wir dürfen deshalb annehmen, daß in diesem Konzentrationsgebiet reine physikalische Lösungen zwischen Quarz und Oxydmolekülen vorliegen.

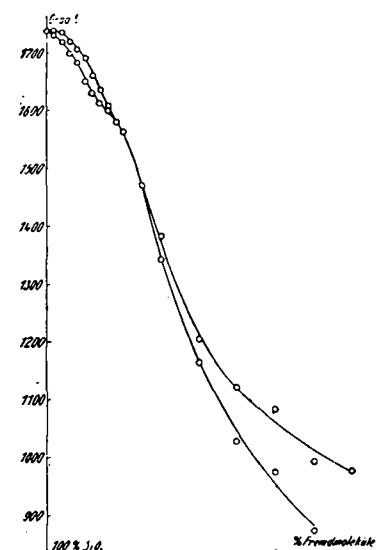


Abb. 7.

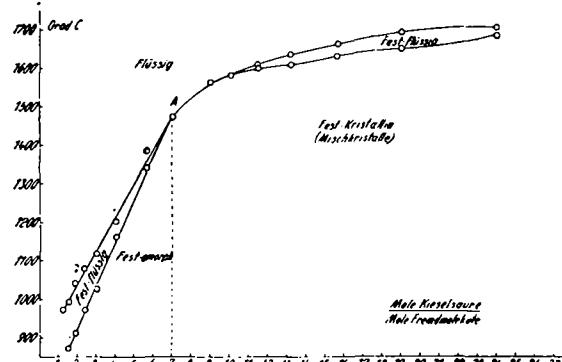


Abb. 8.

Die Schmelzpunkte für K/F-Werte, die sich rechts vom Punkt A befinden, liegen auf gekrümmten Kurven. Das van 't Hoff'sche Gesetz gilt demnach für dieses Gebiet nicht mehr, jedoch tritt auch hier ein Schmelzbereich auf, und Anfangs- und Endpunkt der einzelnen Konzentrationen liegen auf stetigen Kurven. Die allgemeine Definition bezeichnet Lösungen als homogene Gemische, deren Zusammensetzung innerhalb gewisser Grenzen eine kontinuierliche Änderung erleiden kann. Da die in dieser Definition enthaltenen Bedingungen in unserem Falle gegeben sind, müssen auch im zweiten Abschnitt physikalische Lösungen vorliegen. Aber wir haben es mit einer anderen Phase zu tun als im ersten Abschnitt. Von dem Punkt mit der Konzentration 0, d. h. vom reinen Quarz wissen wir, daß er kristallisiert auftritt. Eine Phasenänderung von dieser Konzentration bis zur Konzentration des Punktes A tritt nicht ein, demnach haben wir es im ganzen Abschnitt mit Kristallen zu tun, und da man kristallisierte Lösungen als Mischkristalle bezeichnet, ist der Charakter dieser Phase gekennzeichnet, es sind SiO_2 -Kristalle, in deren Gitter Fremdmoleküle eingelagert sind. In dieses Gebiet fallen auch die Kristalle Cristobalit und Tridymit.

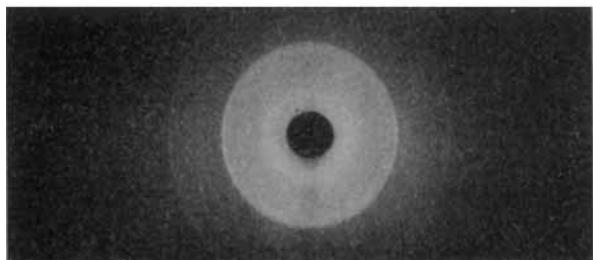
Im Punkt A selbst, der nach der Gibbschen Phasenregel einen Tripelpunkt darstellt, sind drei Aggregatzustände vorhanden, und zwar der feste amorphe Zustand der physikalischen Lösung, der kristalline der Mischkristalle und schließlich der flüssige Aggregatzustand, die Schmelze. Bei allen anderen Konzentrationen

ist während des Schmelzens außer der flüssigen entweder nur die feste amorphe oder die feste kristalline Phase zu finden.

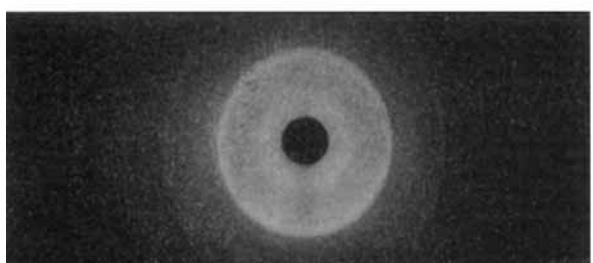
Die Schmelzpunkte des Kegels mit 15% Fremdmolekülen fallen etwas aus der Kurve. Die Erscheinung, daß die Ergebnisse dieses Kegels sich nicht ganz den anderen einfügen, zeigt sich auch bei den Röntgenaufnahmen. Wahrscheinlich ist irgend eine Verunreinigung in das schmelzende Kegelchen gelangt.

Um die eben genannten Annahmen über den Zustand der hier untersuchten Siliciumdioxyd-Glasoxyd-Systeme nachzuprüfen, wurden von den Schmelzproduk-

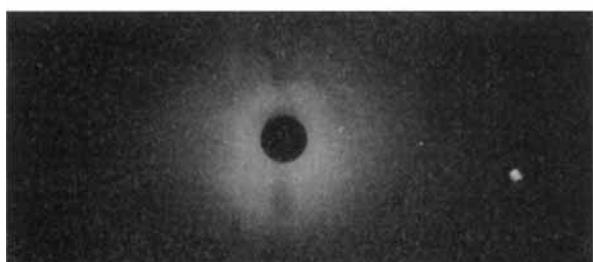
Tafel I.



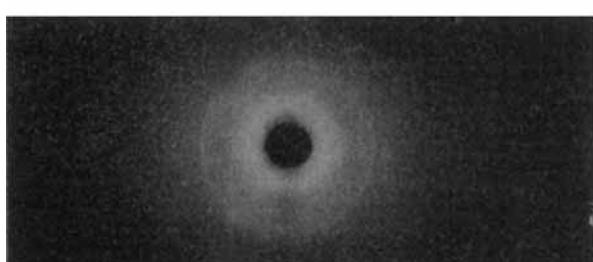
a) 9% Fremdmoleküle.



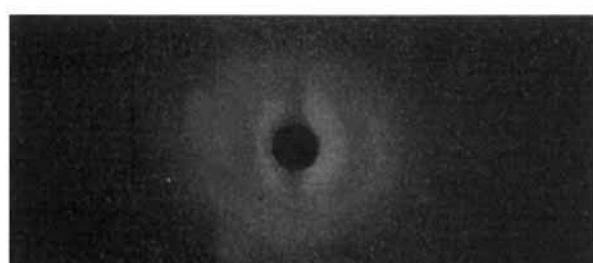
b) 10% Fremdmoleküle.



c) 12,5% Fremdmoleküle.



d) 15% Fremdmoleküle.



e) 20% Fremdmoleküle.

ten der Kegel mit 20%, 15% und 12,5% Fremdmolekülen, also solchen, die im amorphen Gebiet liegen, und von denen der Kegel mit 9% und 10% Glasoxydmolekülen, die sich im kristallisierten Gebiete befinden sollen. Debye-Scherrer-Aufnahmen gemacht⁴⁾ (siehe Tafel I). Diese bestätigen obige Annahmen. Die Aufnahmen der geschnittenen Kegel 20, 15 und 12,5% zeigen fast vollkommen amorphes Bild, nur Kegel 15 zeigt etwas starke Interferenzen (s. oben), während die Kegel 9 und 10% deutliche Interferenzen geben. Wenn man scharf hinsieht, bemerkt man auch, daß die Interferenzen der Kegel 9 und 10% etwas gegeneinander verschoben sind. Dies ist selbstverständlich; denn nach unserer Auffassung sind bei Kegel 9% weniger Fremdmoleküle in das SiO₂-Gitter eingelagert, als bei Kegel 10%. Daraus folgt eine Veränderung der Gitterabstände und damit eine Verschiebung der Interferenzen.

Nicht in der Reproduktion, wohl aber auf den Aufnahmen selbst ist zu sehen, daß auch die Diagramme der Kegel 20 und 12,5% ganz schwache Interferenzen aufweisen. Das liegt daran, daß die festen Lösungen, die sich beim Erstarren gebildet haben, sich beim weiteren Abkühlen verändern. Während der Erstarrung liegen zwei Phasen vor, die feste und die flüssige Lösung, anwesend sind zwei Komponenten, also ist das System univariant, da der Druck als konstant angenommen werden kann, d. h. es entspricht jeder Temperatur eine ganz bestimmte Konzentration. Sobald aber die flüssige Phase verschwunden ist, besteht das System nur noch aus einer einzigen Phase, der festen Lösung, die Anzahl der Komponenten ist wieder zwei, also ist dieses System bivariant. Bei einer bestimmten Temperatur ist demnach die Konzentration noch unbestimmt, und zwar verändert sie sich nach dem Gesetz von *Le Chatelier-Braun*. Es werden sich also Quarzkristalle so lange ausscheiden, als die Beweglichkeit der Moleküle noch groß genug ist, um den für die Kristallisation erforderlichen Platzwechsel vorzunehmen. Später befindet sich die feste Lösung im metastabilen Zustande. Treten während des Abkühlens solche Veränderungen auf, so müssen die Zeit/Temperaturkurven der Abkühlung Unstetigkeiten aufweisen, da ja nach obigem Gesetz positive latente Wärme auftreten muß, und das ist die Kristallisationswärme. Sie verlangsamt im Kristallisationsbereich die Abkühlung. An den Kegeln mit 1, 4, 7, 10, 12,5, 15, 20 und 30% Fremdmolekülen sind solche Abkühlungskurven aufgenommen worden. Die Versuche wurden so ausgeführt, daß der betreffende Kegel im Kryptolofen bis zu seinem Schmelzpunkt erhitzt wurde. Nach Abschalten des Heizstromes wurde in Zeitintervallen von einer Minute der Temperaturabfall des Kegels gemessen. Der Kegel mit 30% Fremdmolekülen wurde in einem Simonofen behandelt und seine Temperatur, wie in früher beschriebener Weise, mit einem Cr/Cr-Ni-Element gemessen.

Als Beispiele sind die Abkühlungskurven der Kegel mit 0, 1, 10 und 20% Fremdmolekülen in Abb. 9 wiedergegeben. Man erkennt deutlich, daß bei den Kegeln mit 1, 10 und 20% Haltepunkte auftreten. Also ist die Tatsache, daß im Verlauf der Abkühlung Veränderungen in dem System eintreten, kenntlich gemacht. Die Kurven der übrigen Kegel weisen die gleiche Form, natürlich mit anderen Haltepunktsslagen, auf. Zunächst mag es verwunderlich erscheinen, daß die Abweichung vom normalen Kurvenverlauf eine so geringe ist. Man muß aber bedenken, wie schnell die Temperatur des Kegels, z. B. mit 1% Fremdmolekülen in der Nähe des Haltepunktes noch fällt, denn die Temperaturdifferenz

⁴⁾ Die Aufnahmen wurden im Institut für angewandte Röntgenographie der Techn. Hochschule Dresden (Dir.: Prof. Dr. Wiedmann) durch Herrn Studienassessor Klötzer angefertigt.

zwischen Innen und Außen beträgt reichlich 1300° . An mehreren Kegeln wurden Parallelmessungen angefertigt, die übereinstimmende Werte ergaben. Die Tabelle 3

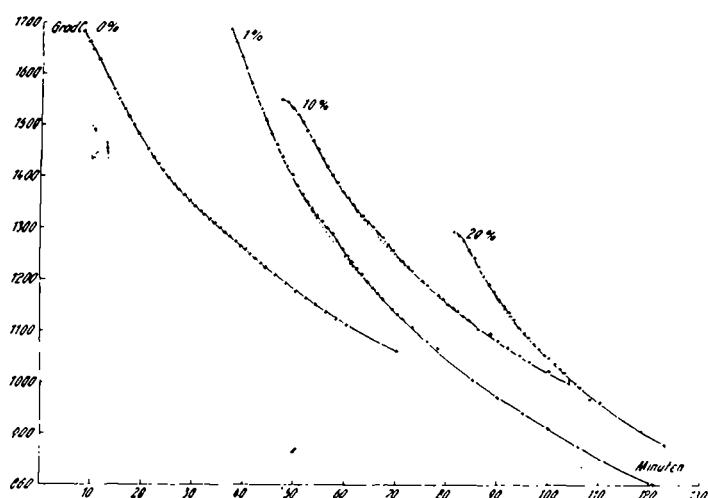


Abb. 9.

und die Kurve 10 geben eine Zusammenstellung der an den einzelnen Kegeln gesammelten Ergebnisse.

T a b e l l e 3.

% Fremdmoleküle	Umwandlungstemperatur
0	∞
1	1365
4	1341
7	1330
10	1325
12,5	1320
15	1304
20	1170
30	440

Bei den Kegeln mit 30—12,5% Fremdmolekülen, die, wie oben erwähnt, reine physikalische Lösungen darstellen, bedingt die beim Kristallisieren des Quarzes frei werdende Kristallisationswärme die Haltepunkte in den Zeit/Temperaturkurven. Anders liegen die Verhältnisse bei den Kegeln mit weniger als 12,5% Fremdmolekülen. Da dort an und für sich schon kristallisierte Systeme vorliegen, kann man nicht frei werdende Kristallisationswärme für die Haltepunkte verantwortlich machen. Weiter oben ist angenommen worden, daß das Kristallgitter dieser Systeme ein Quarzgitter ist, in das Fremdmoleküle eingelagert sind. Dies erfolgt natürlich am einfachsten bei hohen Temperaturen, da dann die Schwingungszahl der Atome um ihre Ruhelage eine verhältnismäßig hohe und so das Gitter ebenfalls verhältnismäßig beweglich und daher zur Aufnahme von Fremdmolekülen geeignet ist. Mit sinkender Temperatur nimmt die Beweglichkeit des Gitters ab, und die Atome suchen sich in den geringst möglichen Entfernung voneinander aufzustellen. Nun ist aber die Möglichkeit einer dichten Packung stets größer, wenn in Größe und Art einheitliche Bausteine vorhanden sind, als wenn das Gitter aus verschiedenartigen Atomen zusammengesetzt ist. Es liegt also nicht fern, anzunehmen, daß mit sinkender Temperatur sich die Mischkristalle in zwei Arten trennen, deren eine nur aus Quarzatomen aufgebaut ist, während

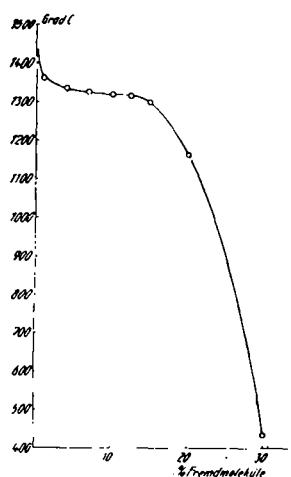


Abb. 10.

die andere möglichst viel Fremdmoleküle enthält. Auf diese Weise ist in beiden Fällen die Möglichkeit zur engeren Packung gegeben. Da bei engerer Packung aber zum Zusammenhalt des Gitters weniger Energie notwendig ist als bei großen Gitterabständen, muß Energie frei werden. Diese Energie bedingt vielleicht unsere Haltepunkte.

In derselben Weise, wie bei den Kegeln mit 12,5 bis 30% Fremdmolekülen, verzögert sich die Abscheidung des Quarzes um so mehr, d. h. der Haltepunkt der Zeit/Temperaturkurve liegt bei um so niederer Temperatur, je mehr Fremdmoleküle dem System zugemischt sind.

Für die Anschauung, daß bei den Kegeln mit mehr als 12,5% Fremdmolekülen dasselbe Produkt auskristallisiert, wie bei den Mischungen mit weniger als 12,5%, spricht der Befund der Röntgenogramme. Die Aufnahmen der Mischungen unterhalb 12,5% Fremdmolekülen weisen schwache Linien auf, denen auf den Debye-Diagrammen der höher schmelzenden Gemenge ebenfalls Interferenzen entsprechen.

Unter diesen Annahmen ist es leicht verständlich, daß die Kurve mit ihren beiden Ästen asymptotisch der Temperaturachse verläuft, d. h., daß bei Kegeln aus reinem Quarz und bei solchen aus nur Fremdmolekülen keine Veränderungen beim Abkühlen eintreten.

Da es nicht ausgeschlossen ist, daß sich die gegenseitige Löslichkeit auch noch bei tiefer liegenden Temperaturen in den Mischkristallen ändert, können auch Umlagerungen in diesen tiefen Temperaturbereichen auftreten. Die uns zur Verfügung stehende Versuchseinrichtung gestattete die Untersuchung dieser Gebiete nicht.

Z u s a m m e n f a s s u n g.

Es wird das Zustandschaubild der Siliciumdioxyd-Glasoxyd-Systeme untersucht, die die Glasoxyde in folgenden Verhältnissen enthalten: 0,3 Mol K_2O : 0,7 Mol Al_2O_3 : 0,7 Mol CaO; bzw. für niedrig schmelzende Kegel 0,3 Mol K_2O : 0,3 Mol Al_2O_3 : 0,7 Mol CaO : 0,7 Mol PbO.

Dabei wird festgestellt:

1. Die Systeme von 45—12,5% Fremdmolekülen auf 55—87,5% Quarz stellen nach dem Schmelzen reine physikalische Lösungen der Fremdmoleküle in Quarz dar. Der Beweis für den überwiegend amorphen Zustand der Schmelzprodukte ist durch Debyeogramme erbracht.

2. Die Systeme mit weniger als 12,5% Fremdmolekülen und mehr als 87,5% Quarz bestehen, natürlich mit Ausnahme des reinen Quarzes, nach dem Schmelzen aus Mischkristallen, indem vermutlich in das Quarzgitter Fremdmoleküle eingebaut sind. Gut ausgebildete Interferenzen der Debyeogramme der Schmelzproben erweisen ihren kristallinen Charakter.

3. Aus 1. und 2. folgt, daß nur beim Schmelzpunkt der Mischung mit 12,5% Fremdmolekülen (1472°) drei Phasen im Gleichgewicht sind, die feste kristalline, die feste amorphe und die flüssige Phase. In den Schmelzbereichen der übrigen Mischungen existieren nur zwei Aggregatzustände nebeneinander, der feste amorphe oder der feste kristalline und der flüssige Aggregatzustand.

4. Diese Anschauungen treffen aber nur beim Schmelzbereich und etwas unterhalb desselben vollkommen zu, da beim Abkühlen der Systeme stets etwas, wahrscheinlich reine Kiesel säure, auskristallisiert. Der Trennungspunkt in Quarz und Quarz-Fremdmolekül-Gemisch liegt um so tiefer, je mehr Fremdmoleküle gelöst sind.

Unser verbindlichster Dank gebührt Herrn Prof. Dr. A. Lottermoser, der es uns in liebenswürdigster Weise ermöglichte, diese Arbeit in dem Institut für Kolloidchemie der Technischen Hochschule Dresden durchzuführen.