

### Physikalisch-chemische Grundlagen der heutigen Silicatindustrie.

Von Prof. Dr. WILHELM EITEL, Kaiser Wilhelm-Institut für Silicatforschung, Berlin-Dahlem.

(Nach Vorträgen im Hause der Technik in Essen am 20. Oktober 1933 und auf der 1. Schulungstagung der Reichsfachgruppe Chemie im DTV. am 19. November in Frankfurt a. M.) (Eingeg. 25. November 1933)

Die Erforschung der Silicate, d. h. der von der Kieselsäure sich ableitenden anorganischen Verbindungen, hat eine überragende Bedeutung für die wissenschaftliche Erfassung und Durchdringung wichtiger Industriezweige, wie der Glasindustrie, der Keramik in ihren vielfältigen Zweigen, der Zementindustrie, in weiterem Sinne aber auch für die Metallurgie des Eisens und anderer Metalle, im Hinblick auf die großenteils aus Silicaten bestehenden Schlacken. Nur auf breitestter Grundlage physikalisch-chemischer und mineralogischer Forschungsmethoden kann dieses außerordentlich umfangreiche Gebiet einheitlich bearbeitet werden. Die Kenntnis der stofflichen Eigenart der Silicate ist aber nicht nur eine Aufgabe der chemischen Analyse oder der Synthese, oder der physikalisch-optischen Bestimmung z. B. der als Silicate in den verschiedenen technischen Produkten und Rohstoffen auftretenden Kristallarten, sondern sie wird im Gang der Entwicklung der heutigen anorganischen Forschung immer mehr zu einem Problem der Konstitution der Materie.

Die bisherige physikalisch-chemische Silicatforschung beschränkte sich darauf, in Analogie zu der Metallkunde vor allen Dingen die heterogenen Gleichgewichtsbeziehungen in den kristallisierten Produkten festzulegen. In der Ausarbeitung von Zustandsdiagrammen sah diese Richtung der Silicatforschung zunächst ihre Hauptaufgabe und wurde dabei im wesentlichen geleitet durch die Gesichtspunkte, welche insbesondere G. TAMMANN mit seiner Schule bei der Erforschung der mikrographischen Struktur der Legierungen von Metallen entwickelt hatte. Die heute klassisch gewordene Richtung hat sowohl in der Silicatforschung wie in der Metallkunde große Erfolge auch in der Praxis aufzuweisen. Ihr verdanken wir vor allem eine genaue Kenntnis z. B. der Konstitution der Portlandzementklinker, der keramischen Massen im gebrannten Zustande, der Entglasungsprodukte der Gläser, um nur die wichtigsten Anwendungen der Zustandsdiagramme zu nennen. Es sei hier auf die Diagramme des Systems CaO—SiO<sub>2</sub> (Abb. 1) hingewiesen, auf die Zustandsverhältnisse im System CaO—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub> (Abb. 2), das System Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub>. In neuerer Zeit sind selbst so schwierige Fragen wie die Natur der Eisen-silicate (im System FeO—SiO<sub>2</sub>) und daran anschließend die Konstitution der metallurgischen Schlacken der experimentellen Lösung nähergebracht worden. Vor allem die Mineral- und Gesteinskunde hat aus der Anwendung der Lehre von den heterogenen Gleichgewichten die wichtigsten genetischen Schlüsse zu ziehen vermocht. Die zentralen Fragen nach der Natur der kristallisierten und der amorphhen, isotropen Stoffe treten heute immer mehr in den Vordergrund. Die technologische Forschung wird bei der Klärung verwickelter Feinprobleme der Fabrika-

tion und Verarbeitung der Silicate insbesondere genötigt, sich auch der modernsten Methoden der Röntgenkunde, ja der Atomphysik zu bedienen, um insbesondere die schwierige Eigenart eben der Silicatverbindungen in ihrem Wesen verstehen zu können. Es ist von Vorteil, hierbei erst die allgemeinen Fragen der Konstitution der kristallisierten Silicate oder ihrer Gläser zu behandeln, um daraus die besonderen Wege zu finden, auf denen technische Einzelfragen gelöst werden können. So ist die nähere Kenntnis der Natur der Gläser von Bedeutung, um Einzelfragen, z. B. der Entglasung, des Kühlverhaltens, der Färbung usw., behandeln zu können, die sich im technischen Betriebe darbieten.

Das Wesen der kristallisierten Stoffe, insbesondere der Silicate, ist durch die bewundernswerten Leistungen der Röntgenkunde in dem vergangenen Jahrzehnt in den wichtigsten Grundzügen geklärt (1). Wir wissen heute, daß die meisten Silicate in einem besonders engen Verband Atomgruppen vom Typus SiO<sub>4</sub> enthalten, die im Raume sich im einfachsten Fall als ein selbstständiges Tetraeder als Orthosilikation (Abb. 3) darstellt. Nach einem mehr oder weniger verwickelten Verknüpfungsprinzip können sich aber diese Tetraeder aneinanderreihen, und zwar entweder nach einer Hauptrichtung zu Ketten, wie bei den Metasilicaten (Abb. 4), oder nach ebenen Netzen, wie bei den Glimmern und dem Kaolin (Abb. 5), oder

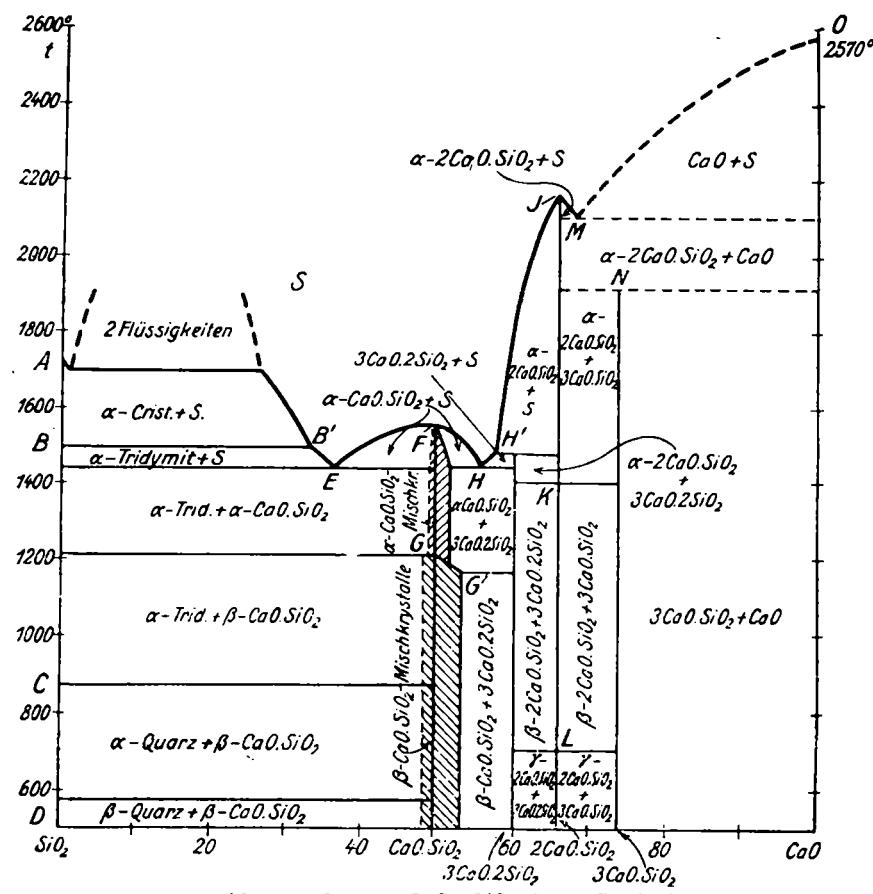


Abb. 1. System CaO—SiO<sub>2</sub> (nach Rankin).

gar zu räumlichen höchst zierlichen Netzkonfigurationen (Abb. 6), wie bei den Feldspäten, den Modifikationen der kristallisierten freien Kieselsäure u. a. m. Die metallischen Kationen sind in allen diesen Gittertypen der Silicate als verhältnismäßig kleine Bestandteile zwischen dem Gerüste der im wesentlichen durch die großen Sauerstoffatome bestimmten Anionengruppen eingelagert. Das in den wichtigen Alumosilicaten auftretende Aluminium nimmt eine Sonderstellung ein, da es in gleicher Weise wie das Silicium in der Gruppe  $\text{SiO}_4$  sich mit Sauerstoffatomen tetraedrisch zur Gruppe  $\text{AlO}_4$  und selbst oktaedrisch zur Gruppe  $\text{AlO}_6$  „koordinieren“ kann. Die fast unerschöpfliche Mannigfaltigkeit der Silicate in ihrer mineralogisch-kristallographischen Charakteristik ergibt sich vor allem nicht nur aus der reichen Fülle der möglichen stabilen Gittertypen, sondern noch dazu aus der mannigfaltigsten Ersatzmöglichkeit der einzelnen Kationen in ihnen nach den Gesetzen der Isomorphie und der Morphotropie, deren Aufdeckung im gitternäßigen Sinne wir vor allem V. M. Goldschmidt (2) verdanken. So ist es wohl erklärlich, daß gerade die Silicate nicht nur in der Natur in tausendfältigen Formen uns begegnen, sondern daß auch der synthetisch arbeitende Mineraloge wie der Silicatechniker in seinen Kunstprodukten einem reichen Erfahrungsmaterial der röntgenographischen Forschung gerecht werden muß.

Demgegenüber sind wir auf dem Gebiet der Erkenntnis der sogenannten amorphen Zustände der Silicate noch leider sehr in den Anfängen. Das Problem der Konstitution des geschmolzenen Glases ist dabei anscheinend immer noch relativ einfacher als gerade das den Techniker am meisten angehende der Konstitution des Glases im rasch oder langsam abgekühlten Zustand. Es hilft uns wenig, wenn heute schon eine ganz erkleckliche Zahl (3) von mehr oder

minder anschaulichen und einleuchtenden Hypothesen darüber vorliegen, was vor allem das dem Techniker so auffällige Phänomen der außerordentlichen Zunahme der Viscosität mit sinkender Temperatur bei den Silicatschmelzen bedeute. Nach zwei Richtungen hin werden sich die Blicke des Physikochemikers bei der theoretischen Behandlung dieser Konstitutionsfragen: nach der Betrachtung der Analogien zum Verhalten 1. geschmolzener Salze (4) und 2. der Eigenschaften organischer Verbindungen, die in manchem gewissermaßen als „Modelle“ von Silicatschmelzen bei bequem zugänglichen Temperaturen untersucht werden können. Der erstere Weg weist bedeutende Erfolge auf, weil er ergibt, daß die Silicatschmelzen bei hohen Temperaturen im „dünnflüssigen“ Zustand bestimmt volle Analogie zu den gewöhnlichen Salzschmelzen zeigen, so daß man die Erscheinungen der elektrolytischen Dissoziation in Kationen und einfache Anionen bei ihnen alsdann bestimmt annehmen kann. Auf dieser Basis spielen sich z. B. die in der Eisenhüttenkunde besonders wesentlichen Gleichgewichte in den Schlackenschmelzflüssen ab wie auch zwischen diesen und den entsprechenden Metallbädern (5). Es ist dies das Gebiet der Anwendbarkeit des einfachen Massenwirkungsgesetzes. Das Studium organischer Stoffe mit Neigung zu glasiger Ausbildung, wie es insbesondere von G. Tammann (6) und seiner Schule betrieben wurde, führte aber trotz aller Bemühungen nicht zu befriedigenden Ergebnissen. Die Definition der Gläser als „unterkühlter Schmelzen“ konnte nicht ausreichen, um z. B. gerade das so besonders wichtige Problem ihrer Stabilität zu lösen. Die Gläser sind in vielem tatsächlich den festen, d. h. kristallinen Stoffen näher verwandt als den Flüssigkeiten, aus denen sie doch allein durch Unterkühlung hervorgehen sollen. Die ältere Definition der Gläser geriet in erhebliche Schwierigkeiten vor allem bei dem in den letzten Jahren einsetzenden intensiven Studium der merkwürdigen Anomalien, welche sie im sog. Erweichungsintervall (3) zeigen. Es hilft auch nicht viel, wenn z. B. Tammann kinetische Momente in die Diskussion brachte, z. B. die Möglichkeit von Molekülrotationen, welche die Erweichung einleiten sollten. Da war es schon einleuchtender, wenn von zahlreichen Forschern die Zuflucht zu kolloidchemischen Vorstellungen (7) genommen wurde, um durch Aggregationen und Zerfallsvorgänge verschieden disperser Molekülgruppen die merkwürdigen Übergänge verschiedener Zustände des Glases zu erklären. Die Lehre vom sog. Transformationspunkte nahm unter solchen Gesichtspunkten breiten Raum in der wissenschaftlichen Diskussion ein.

Einen wahrhaft erfreulichen Fortschritt in dem Widerstreit der Meinungen bedeutete es immerhin, als durch Übertragung röntgenographischer Erkenntnisse auf zur Glasbildung befähigte Stoffe klar erkannt worden ist, daß doch recht kennzeichnende Bedingungen erfüllt sein müssen, um eine solche Glasbildung zu ermöglichen (8). Z. B. ist es bedeutsam, daß die tetraedrische Konfiguration einer Gruppe wie  $\text{SiO}_4$ , wie wir sie im Gitterbau der Kieselsäure und der Silicate bereits kennenlernten, auch in den Gläsern offenbar erhalten bleibt, so daß auch in ihnen diese Gruppen sich verketteten können, räumliche Netze u. dgl. bilden, allerdings von unsymmetrischem Gefüge. Diese Erkenntnis ist deshalb von Wichtigkeit, weil der bestimmende Faktor der Koordination damit in ein neues Licht in Verbindung mit dem Problem der Glasbildung gerückt ist. An

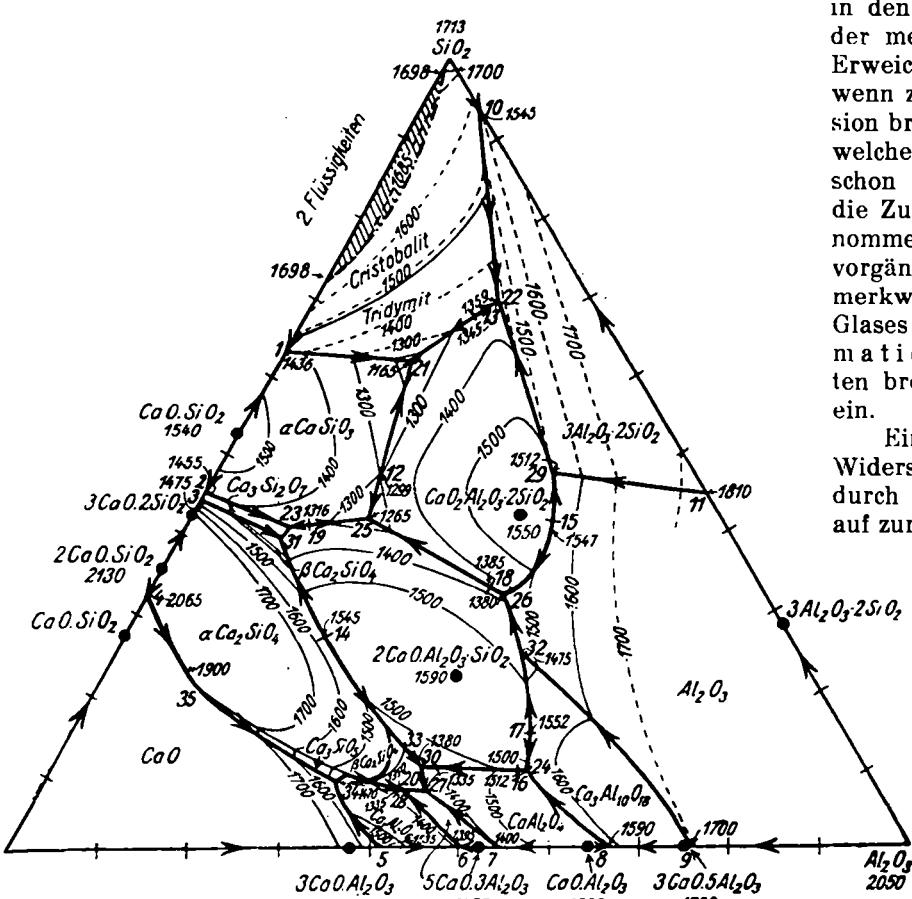


Abb. 2. System  $\text{SiO}_2$ -CaO- $\text{Al}_2\text{O}_3$  (nach Rankin).

solche Vorstellungen aber vermag die moderne atomphysikalische Forschung erfolgreicher anzuknüpfen als an eine noch so gute Modellvorstellung organischer Stoffe oder von Kolloiden, in welchen noch weit schwierigere Voraussetzungen des Gefüges hinzukommen können.

Die Koordination ist entscheidend für manche physikalische Eigenschaften, welche einer experimentellen Nachprüfung zugänglich sind, so z. B. der Färbung und des Absorptionsverhaltens im sichtbaren oder im ultravioletten Lichte. Den geradezu bestimmenden Einfluß, den die Zahl der um ein Zentralatom oder -ion

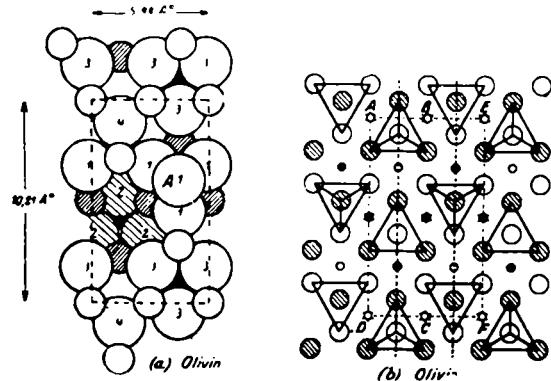


Abb. 3. Kristallstruktur des Olivins  $Mg_2SiO_4$  mit der Tetraedergruppe  $SiO_4$  (nach W. L. Bragg).

gruppierten Moleküle oder Atomgruppen, der sog. „Liganden“, auf die Färbung bestimmter Stoffe besitzt, hatten insbesondere die balinbrechenden Arbeiten von Hantzsch (9) und seiner Schule gezeigt. Die Brauchbarkeit dieses Prinzips erstreckt sich dabei sowohl auf den kristallisierten wie auf den gelösten Zustand.

Ein ausgezeichnetes Beispiel für die verschiedenen Raumkoordination färbender Metallionen in verschiedenen gefärbten Kristallgittern ist der mit Kobalt durch isomorphe Einbau blau gefärbte Spinell, und der mit Kobalt rot gefärbte Periklas

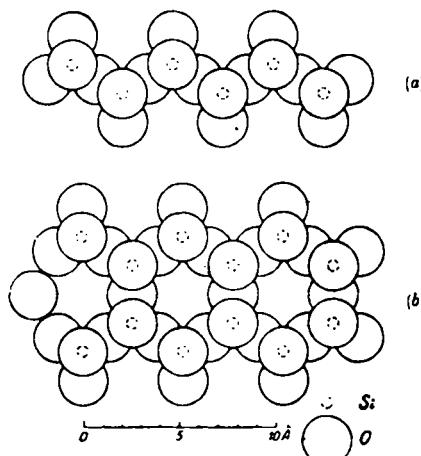


Abb. 4. Kettenbildung aus  $SiO_4$ -Gruppen; a) bei Pyroxen, b) bei Amphibol („Metasilicat“-Typus).

(„Magnesiarot“) (10). Das Spinellgitter (Abb. 7) ist gekennzeichnet durch eine Koordination von vier Sauerstoffatomen um ein zentrales Mg- oder Co-Ion; die tetraedrische Konfiguration ist bestimmd für das Absorptionsspektrum des blau gefärbten Mischkristalles. Bei dem roten Periklas-mischkristall vertritt ein Co-Ion aber ein Mg-Ion in der Koordination von sechs Sauerstoffatomen in oktaedrischem Verband (Abb. 8), und die Folge ist das Auftreten einer gänzlich anderen Art von Absorptionsspektrum.

Der Gedanke liegt nahe, daß auch bei den der Technik bereits bekannten, z. T. sehr erheblichen Einflüssen der chemischen Zusammensetzung

eines Glases auf seine Färbung ganz analoge Verhältnisse vorliegen. Dieser Analogieschluß wird durch die Erfahrung an den wäßrigen und organischen Lösungen zahlreicher Metallsalze in mannigfaltigster Weise ergänzt und bestätigt (10). Eine Lösung von  $CoCl_2$  in Aceton (Abb. 9) ist durch die Anlagerung von vier Liganden des Lösungsmittels an das Co-Ion tiefblau gefärbt; setzt man einer solchen Lösung tropfenweise

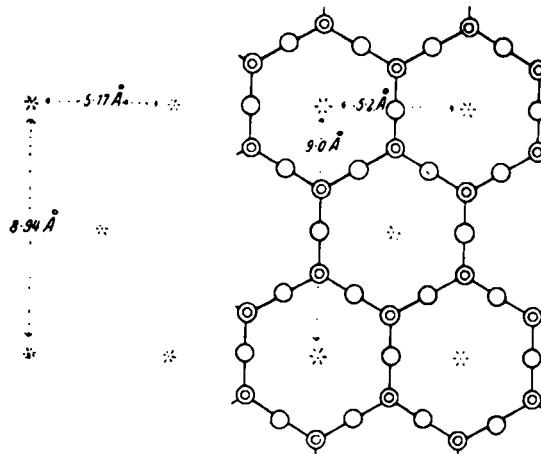


Abb. 5. Netzbildung aus  $SiO_4$ -Gruppen bei Glimmern (nach Bragg).

Wasser zu, so schlägt die Färbung über die verschiedensten Mischfarben schließlich in die durch sechs Wasser-Liganden gekennzeichnete rote Färbung der „hydratisierten“ Co-Ionen um. Man spricht in solchen Fällen von Bildung von „Solvaten“, welche durch die Gruppierung einer bestimmten Zahl von Molekülen des Lösungsmittels um ein Zentralatom oder -ion gekennzeichnet sind. In allen Einzelheiten gibt das Absorptionsspektrum der Gemische über die Verschiebung der homogenen molekularen Gleichgewichte dieser Stufen der Solvation Auskunft. Die entscheidende Tatsache, daß verschiedene Lösungsmittel auch ganz verschiedene

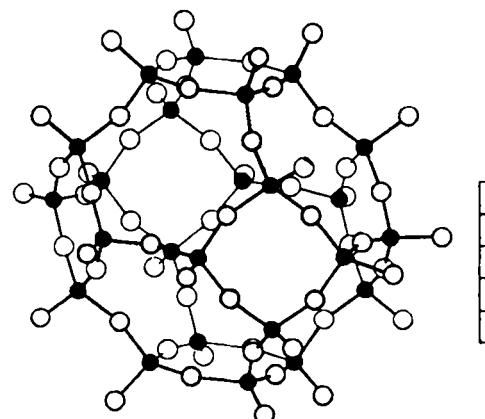


Abb. 6. Räumliche Netzbildung aus  $SiO_4$ - und  $AlO_4$ -Gruppen bei Alumosilicaten (Beispiel: Sodalith, nach F. M. Jaeger).

Solvation bewirken können, führt bei der Betrachtung derartiger Gleichgewichte dann mit Notwendigkeit zu einer näheren Charakteristik der molekularen Feldwirkungen selbst, die ihnen eigen sind.

Auf diesem hochinteressanten, für den Chemiker bedeutungsvollen Gebiet der Atomphysik ist zunächst wesentlich die Erörterung des sogenannten Dipolmomentes, welches den Molekülarten der verschiedenen Lösungsmittel eigen ist. Nach unseren heutigen, besonders auf P. Debye zurückgehenden Vorstellungen übt ein Molekül von länglicher oder scheibenförmiger Gestalt, je nach dem Abstand der auf ihm verteilten

entgegengesetzt geladenen elektrostatischen Kraftfelder, auf seine Umgebung einen richtenden Einfluß aus (12,13). In einem besonders einfachen Fall ordnet ein längliches Dipol (Abb. 10) sich ein zweites von entgegengesetzter Lage an, so daß Doppelmoleküle entstehen müssen, wie dies ja sehr häufig beobachtet wird. Es kann aber auch bei komplizierterer Gestalt zu reihenweisen, „ketten“förmigen Aggregationen kommen, wie dies gerade bei der Kieselsäure besonders wahrscheinlich in der amorphen Form des Kieselglases (14) der Fall sein

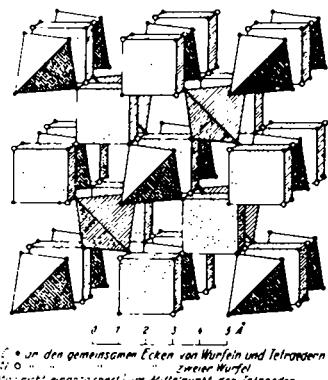


Abb. 7.  
Spinellgitter mit den tetraedrischen  $(\text{Mg}, \text{Co})\text{O}_4$ -Gruppen.

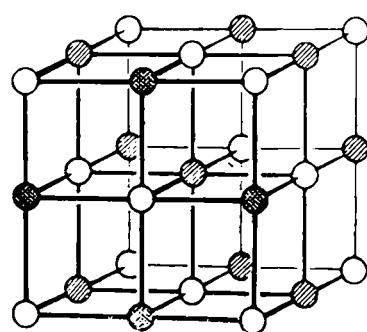


Abb. 8. Periklasgitter (NaCl-Typus) mit oktaedrischem  $(\text{Mg}, \text{Co})\text{O}_6$ -Verband.

wird. In einem solchen Fall ist die Analogie zu hochpolymeren organischen Stoffen in der Tat eine sehr weitgehende, wie solche in der modernen organischen Chemie technischer Nutzstoffe von besonderer Bedeutung sind und uns häufig begegnen (15).

Für das physikalisch-chemische Verhalten solcher Lösungsmittel mit Dipoleigenschaften sind immer maßgebend die molekularen elektrischen Kraftfelder, welche von den assoziierten Gruppen nach außen wirken. Die bekannten Begriffe der chemischen Affinität basieren zum Teil also auf einfachsten elektrostatischen Elementarvorgängen. Zur Beurteilung dieser Affinitäten kann man sich der verschiedensten physikalischen Methoden bedienen. Unter diesen ist die

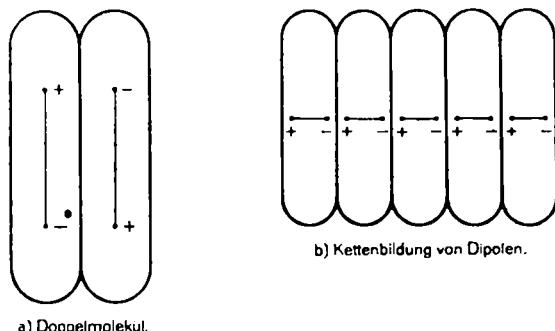


Abb. 10. Dipol-Anlagerung nach L. Ebert.

Bestimmung der spektralen Absorption ganz besonders geeignet, da sie uns gestattet, tatsächlich den elementaren Vorgang der Bindung eines einzelnen Atoms oder Ions in einem Lösungsmittel zu verfolgen, im Gegensatz zu anderen Eigenschaften, wie Zähigkeit oder Leitvermögen, die nur integrale Eigenschaften erfassen. Ein besonders einleuchtendes Beispiel ist von W. Weyl (16) im Studium des Solvationsverhaltens eines ausgesprochenen Farbstoffes, des Chinizarins, in verschiedenen Lösungsmitteln gegeben worden. Lösungsmittel, welche ein praktisch verschwindendes Dipolmoment besitzen, z. B. Hexan, verändern in keiner Weise die scharfen Absorptionsbanden des Farbstoffes (Abb. 11). Sowie aber geringe

Mengen eines starken Dipols, z. B. von Nitrobenzol, beigemischt werden, verschwindet die Feinstruktur der Absorption zufolge einer Störung der molekularen Felder durch eine erhebliche Solvatbildung. Es treten in den starken Feldern des Dipols molekulare Stark-Effekte auf, die zu einer statistischen Aufspaltung der Feinstruktur der Absorption führen, d. h. zu einem verschwommenen Absorptionsspektrum.

Übertragen wir diese Verhältnisse auf die oxydischen Gläser als Lösungsmittel, so liegt es besonders

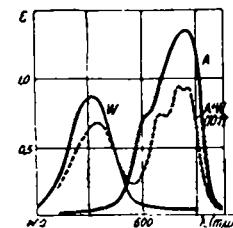


Abb. 9. Absorptionsspektrum von  $\text{CoCl}_2$ , gelöst in Aceton (A) und in Wasser (W) bzw. in Gemisch beider (AW).

nahe, durch Einführung gefärbter basischer Oxyde die verschiedenen Grade der Solvation in solchen Lösungssystemen zu untersuchen. So gelang es z. B. Weidert (17), durch Einführung von N e o d y m in verschiedene Grundgläser ganz erhebliche Unterschiede in der Feinstruktur des Absorptionsspektrums, je nach der Natur des Glases, nachzuweisen, die völlig den Beobachtungen beim Chinizarin entsprechen. Systematisch könnte man nun z. B. die Absorption bei Einführung bestimmter Metalloxyde in die reinen glasigen sauren Oxyde untersuchen. Leider liegen gerade bei der Kieselsäure die Verhältnisse nicht sehr günstig, weil diese trotz ihrer hohen Schmelztemperatur sich mit einer ganzen Reihe von Oxyden entweder überhaupt entmischt oder nur wenig von ihnen aufnimmt. Günstiger liegen die Ver-

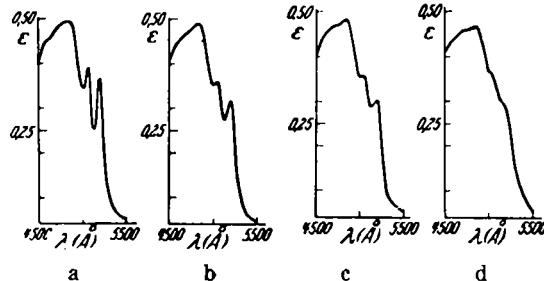


Abb. 11. Absorptionsspektrum von Chinizarin, gelöst in Hexan (a), mit steigendem Zusatz von Nitrobenzol (b, c, d).

hältnisse bei der glasigen Borsäure oder der Phosphorsäure, in welchen z. B. die Ionen des Kobalts und Nickels rosa bzw. gelbe Färbungen geben, die den Koordinationen mit der höchsten Zahl der Liganden entsprechen, also den „gesättigten“ Komplexen.

Die technischen Gläser sind bekanntlich saurer Charakters, d. h. sie haben einen erheblichen Überschuß an freier Kieselsäure über die sauersten Silicate, die sich aus den in ihnen enthaltenen Basen bilden lassen (alleinige Ausnahme ist das Kali, welches ein Tetrasilicat bildet; die sauersten Silicate sind bei den meisten Basen vielmehr die Di- oder selbst die Monosilicate). Infolgedessen ist bei den technischen Gläsern

z. B. der Alkali-Kalksilicat-Reihe in ihrem Verhalten gegenüber färbenden Oxyden bereits deutlich eine Veränderlichkeit der Solvation in Abhängigkeit von den molekularen Feld-eigenschaften der zugesetzten Alkalien zu beobachten. Man hat z. B. das Nickelion als Indikator in seinem Farbverhalten in solchen Gläsern untersucht (11). Es ist eine schon qualitativ seit längerem bekannte Tatsache, daß Natron-Nickel-Gläser graubraune Farbtöne aufweisen, entsprechende Kaligläser aber ausgesprochen violette ergeben. Die Erklärung dieser eigenartlichen Tatsache suchte man oft durch verschied-

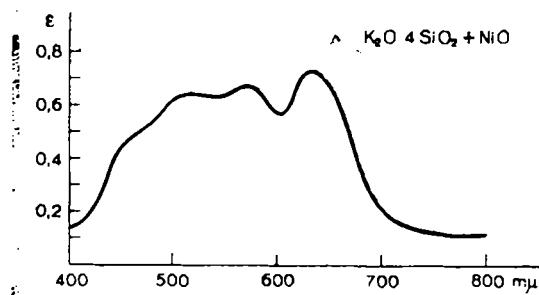


Abb. 12. Absorptionsspektrum eines Kali-Nickel-Silikat-Glases.

dene Oxydationsstufen des Nickeloxydes zu finden, es war aber schwer, bei völlig analogen Schmelzbedingungen so große Unterschiede der Oxydationsstufe, wie sie hier vorliegen müßten, allein auf geringfügige Änderungen in der Ofenatmosphäre zurückzuführen. Selbst bei kräftig färbenden verschiedenen Oxydationsverfahren, z. B. des Mangans oder des Chroms, ist es gar nicht so sehr einfach, allein durch Änderung des Sauerstoffpartialdruckes in der Ofenatmosphäre gleich derartig auffallende Veränderungen des Farbtons festzustellen, wie sie ausgerechnet bei den Nickeloxyden in den Gläsern sich einstellen sollten. Keinesfalls aber konnte diese ungenügende Erklärung dem Phänomen gerecht werden, daß zudem auch noch eine sehr starke Temperaturabhängigkeit der Färbung gerade bei den Nickelgläsern hinzukommt, und diese völlig reversibel verläuft (s. u.).

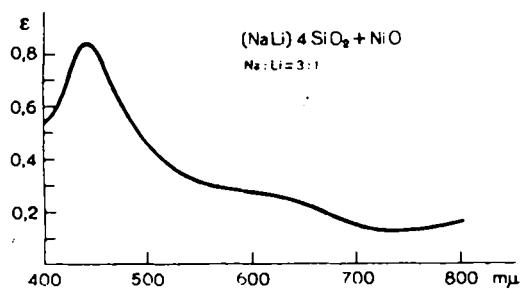


Abb. 13. Absorptionsspektrum eines Natron-Lithium-Nickel-Silikat-Glases.

Die Tatsache der Einflüsse der chemischen Zusammensetzung, z. B. der Natur der Alkalien im Glase, auf den Farbton gibt jedoch eine ausgezeichnete Bestätigung der Solvationstheorie (18), wenn man die sehr starke Verschiedenheit der Feldwirkung eines kleinen Ions wie  $\text{Li}^+$  gegenübergestellt zu der wesentlich geringeren des größeren Ions  $\text{Na}^+$ , oder erst recht dem großen, wenig elektrostatisch wirksamen Ion  $\text{K}^+$  oder  $\text{Rb}^+$ . Wir erinnern daran, daß die reinen  $\text{SiO}_2$ -Gläser durch ihre komplizierten Verkettungen ihrer Kieselsäuregruppen hochkomplexe Gebilde darstellen; die Ionen von geringer Feldwirkung wie  $\text{K}^+$  und  $\text{Rb}^+$  ändern an diesem Zustand relativ nur wenig, Kaligläser haben daher große Ähnlichkeit in ihren Eigen-

schaften mit den  $\text{SiO}_2$ -Gläsern. In sie eingelagerte Ni-Ionen treffen bei einem solchen hochkomplexen Glase nicht die Möglichkeit zur Ausbildung „gesättigter“ Solvatkomplexe, und dies ist der Grund, daß die der niedrigen Koordination entsprechende Absorption vorherrscht. Im Endeffekt resultiert dann ein violettes Nickel-Kalisilikat-Glas (Abb. 12). Demgegenüber ist die Feldwirkung des kleinen  $\text{Li}^+$ -Ions eine ungleich energiereiche, die Komplexe der Kieselsäure werden gewisser-

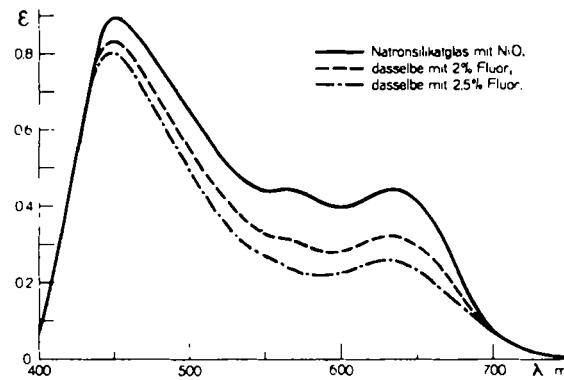


Abb. 14. Absorptionsspektrum von Natron-Nickel-Silikat-Glas mit Fluor-Zusätzen.

maßen gesprengt, das Glas erhält den Charakter einer leicht beweglichen Flüssigkeit, die Viscosität wird also bedeutend herabgesetzt, und die kleineren, womöglich bis zu freien  $\text{SiO}_2$ -Gruppen abgebauten Komplexe erhalten eine ungleich größere Möglichkeit, sich an ein Ion des „Indikators“, des  $\text{Ni}^+$ -Ions anzulagern: es entsteht ein hochgesättigter Komplex von höherer Koordinationszahl. Der daraus entspringende Endeffekt ist eine Gelbfärbung des Lithiumsilikatglases<sup>1)</sup> durch das Nickel (Abb. 13). Zwischen den geschilderten Extremen steht das Natriumion, dessen Feldwirkung nicht ausreicht, um die gesättigten Solvate zum Überwiegen zu bringen, so daß neben diesen nach einem bestimmten molekularen

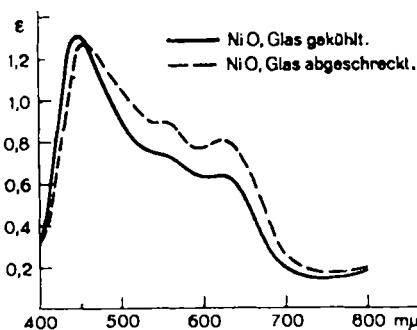


Abb. 15. Absorptionsspektrum von Natron-Nickel-Silikat-Glas, abgeschreckt und langsam gekühlt.

Gleichgewicht auch noch reichlich die ungesättigten auftreten. Die Mischung der gelb und violett färbenden Zentren erteilt dem Glase einen Mischton, der sich in dem bekannten Grau dem Glase mitteilt. Ganz entsprechende Erscheinungen, nur etwas weniger auffallend, zeigen übrigens auch die Kobaltgläser, die in den Kaligläsern den reinsten blauen Farbton aufweisen, in den Lithiumgläsern aber bereits merklich rotstichig ausfallen. Auch ein Zusatz des energisch wirksamen

<sup>1)</sup> Reine Li-Gläser lassen sich in großen Stücken nicht herstellen, sie entglasen zu leicht. Für die optische Absorptionsmessung konnte nur ein  $\text{Li}_2\text{O}$ -haltiges Natronglas herangezogen werden, welches aber auch bereits den starken Effekt des  $\text{Li}^+$ -Ions zeigt.

kleinen Fluorions vermag den Farbton von Nickel- und Kobaltgläsern ganz erheblich zu beeinflussen (Abb. 14). Auch dieses spaltet die komplexen Kieselsäureketten und vermag dadurch die gelben Farbzentren der gesättigten Solvate im Ni-Glase stärker zu entwickeln.

Auch die schon oben erwähnte Temperaturabhängigkeit der Färbung von Nickelgläsern ergibt ein neues schönes Bild von der Richtigkeit der

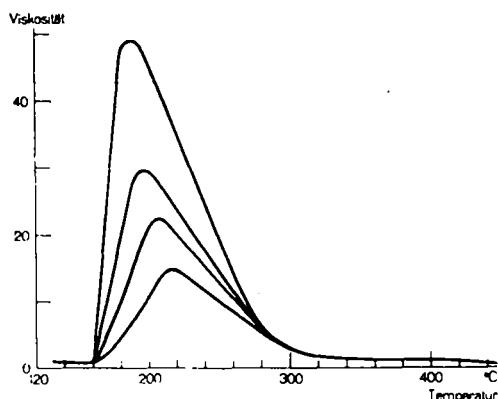


Abb. 16. Einfluß der Wärmevorgeschichte auf das Viscositätsverhalten des geschmolzenen Schwefels.

Solvationshypothese. Z. B. färbt sich ein graubraunes Natronsilicatglas mit Nickel beim Erhitzen bis über die Erweichungstemperatur hinaus violett, weil der gesättigte Komplex, der bei niederen Temperaturen stabiler ist, in der Art eines molekularen Dissoziationsgleichgewichtes zerfällt und in die Solvate mit niedrigerer Koordinationszahl übergeht.

Ein ausgezeichnetes Modell für den gleichen Vorgang gibt auch wieder eine alkoholische  $\text{CoCl}_2$ -Lösung, welche durch Zusatz von Wasser zum Farbumschlag nach Rot gebracht wurde; sie wird beim Erhitzen blau, indem der gebildete rote Komplex des hydratisierten Co-Ions in den koordinativ ungesättigten Komplex und freies Lösungsmittel dissoziiert.

Der Vorgang ist völlig umkehrbar, verläuft aber beim Nickelglas doch immerhin so träge, daß verschiedene Gleichgewichte beim Abschrecken des vorerhitzten Glases „eingefroren“ oder unterkühlt werden können, so daß ein solches abgeschrecktes Natron-Nickelsilicat-Glas gegenüber dem langsam gekühlten ausgesprochen violettblau gefärbt ist (Abb. 15). Ein derartiger Vorgang ist geradezu ein Musterbeispiel für die Erscheinungen, welche der Glastechnik schon seit einigen Jahren als Abhängigkeit der Eigenschaften von der Wärmevergangenheit bekannt sind.

Die Wirksamkeit kleiner Ionen von erheblicher molekularer Feldwirkung ist übrigens eine ganz allgemeine Erscheinung (17), welche sich nicht nur bei den Gläsern bemerkbar macht, sondern mut. mut. in allen silicatischen Schmelzsystemen auftritt. Unter dem Namen der „Mineralisatoren“ oder „Kristallisatoren“ versteht man z. B. in der Gesteinskunde eine Reihe von Stoffen, welche, in geringer Menge einem magmatischen Schmelzfluß beigemengt, dessen Viscosität ganz erheblich herabsetzen vermögen, so daß die Kristallisation, die ohne die Anwesenheit jener Stoffe stark gehemmt wäre, nunmehr leicht und vollständig vorstatten geht. So ist z. B. auffällig, wie die sogenannten Pegmatite im Gefolge der bekannten granitischen Gesteine eine oft geradezu erstaunlich grobe Entwicklung der Individuen von Quarz und Feldspat zeigen, und es läßt sich dies darauf zurückführen, daß die Anwesenheit geringer Mengen von Lithium, Fluor, Wolfram usw. die

Ursache für diese tiefgreifende Veränderung ist. Die überaus zähflüssigen granitischen sauren Silicatschmelzen werden durch die Mineralisatoren leichtbeweglich, so daß sie in Form von Ganggestein selbst weitreichende „Injektionen“ in das Nachbargestein zu bilden vermögen, wie ein dünnflüssiger Saft diese durchsetzend. Es ist eindringlich, daß auch in den natürlichen magmatischen Schmelzen die gleichen Stoffe als Mineralisatoren auftreten, welche wir oben als besonders wirksam für die Änderung des Solvatationsgleichgewichtes in Gläsern der Technik kennengelernt haben.

Eine nähere physikalisch-chemische Untersuchung dieser Probleme ist wiederum an Hand von Modellstoffen leicht durchführbar. Wir erwähnen hier nur kurz ein Beispiel aus der anorganischen Chemie, welches geeignet ist, gerade die Wirkung kleiner Beimengungen auf die Viscosität zu erläutern. Bekanntlich ist der Schwefel durch die trügen molekularen Gleichgewichte zwischen der sogenannten  $\lambda$ - und  $\mu$ -Modifikation charakterisiert, die in seiner Schmelze sich abspielen. Allgemein bekannt ist die zähflüssige Beschaffenheit, welche der Schwefel bei etwa 190° annimmt. Geringe Zusätze von  $\text{NH}_3$ , Jod und dgl. vermögen die Zähigkeit (20) um das 10—100fache herabzusetzen.

Auch die Temperatur der maximalen Zähigkeit verschiebt sich sehr stark durch die Wirkung dieser gleichen Zusätze. Bei der ausgesprochenen Trägheit dieser Gleichgewichte ist beim Schwefel eine starke Abhängigkeit der Viscositäts-eigenschaften usw. von der Wärmevorgeschichte zu bemerken (Abb. 16). Auch bei organischen Stoffen, deren Schmelzen zur Unterkühlung neigen, hat Tammann bei seinen bekannten Untersuchungen über die Keimzahl

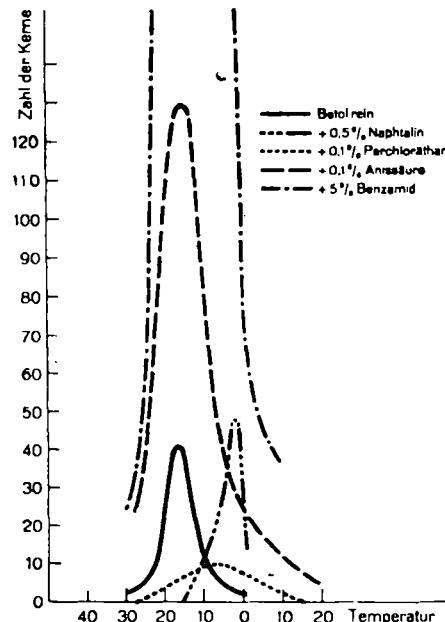


Abb. 17. Einfluß verschiedener Zusätze auf die Kernbildung in unterkühlten Schmelzen von Betol (nach Tammann).

und die Kristallisationsgeschwindigkeit die Wirkung kleiner Beimengungen (21) eingehend beobachtet (Abb. 17). Bei den Silicatschmelzen liegen leider gegenwärtig kaum zuverlässige quantitative Daten über die Mineralisatorwirkung vor, es ist aber mit Bestimmtheit zu erwarten, daß schon in der nächsten Zeit diese Verhältnisse messend nachgeprüft werden.

Die Technik hat in der Tat ein erhebliches Interesse an der Klärung dieses gesamten Problems. Sowenig sich die Wissenschaft damit begnügen kann, die Wir-

kung der Mineralisatoren als eine „katalytische“, im Grunde rätselhafte Erscheinung zu behandeln, sowein kann die Technik darauf verzichten, durch ein systematisches Studium dieses Gebietes die zweckmäßigsten Reaktionsbeschleuniger ausfindig zu machen. Einige Beispiele mögen dies erläutern. Ein Zusatz von *Wolframsäure*, einem der stärkst wirkenden Mineralisatoren, die wir kennen, wird z. B. bei der Erschmelzung extrem viscoser Gläser der Pyrextype ausdrücklich von *Ginsberg* (22) empfohlen. Die Herstellung von *Trübgläsern* oder entsprechender Emailen geht darauf hinaus, in einem glasigen Schmelzfluß bestimmte Kristallarten zu entwickeln, die in ihren optischen Eigenschaften und der Zahl und Art ihrer Kristallkeime den Grad der Trübung ausmachen. In Trübgläsern dieser Art spielt z. B. die *Cristobalitausscheidung* eine erhebliche Rolle, dessen Kristallisation in den bekannten dendritischen Formen durch Zusätze von Fluoriden ganz erheblich beeinflußt werden kann (Abb. 18/19) (23). Das grobkristalline Gefüge in einer solchen Glasschmelze steht im Gegensatz zu den feindendritischen Formen, welche der Glasindustrie aus den geläufigen „Entglasungen“ bekannt sind. Die Trübung ist in diesem Falle vor allem dadurch bedingt, daß bei der Umwandlung bei etwa  $200^{\circ}$  Risse auftreten, die sich mit Luft füllen und so Grenzflächen starker Totalreflexion bilden (Prinzip der „Gastrübung“). Bei den *Schlacken* der Metallhütten sind ganz besonders interessante und wichtige Einflüsse der Mineralisatoren auf ihr Zähigkeitsverhalten und ihre Kristallisation festzustellen; hier eröffnet sich gerade der technologischen Silicatforschung noch ein reiches Feld der Betätigung. Eine besonders interessante Tatsache dieser Art wurde z. B. neuerdings von *L. Koch* mitgeteilt, der in fluorhaltigen Müllverbrennungsschlacken ganz andersartige Kristallisationen als in den fluorfreien beobachten konnte (24). Wieder eine andere Gruppe von technisch bedeutsamen Mineralisatorwirkungen umfassen die *Umwandlungskristalle*

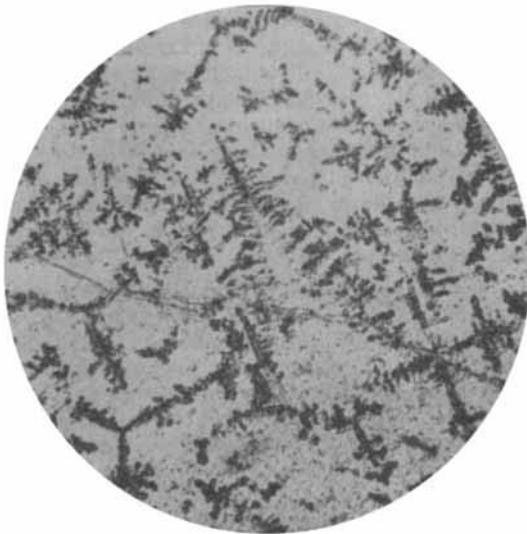


Abb. 18. Feinkristalline Cristobalitausscheidung in Trübglas.

lisatoren bei der Herstellung von Silicasteinen. Nach den Untersuchungen von *H. Salmang* (25) ist die Zusammenwirkung von Alkalien mit Eisenoxyd in diesen Fällen besonders kennzeichnend. Man kann sich z. B. bei der Herstellung von tridymitreichen Silicasteinen eines absichtlichen Zusatzes von Alkalien und Eisenoxyd zur Beschleunigung der Umwandlung des Quarzes bedienen, während ohne diese Kristallisatoren die genannte Reaktion besonders im Felsquarzstein zu langsam und unvollständig erfolgt.

Als einer der stärkst wirksamen Mineralisatoren ist der *Wasserdampf* unter allen Umständen noch besonders hervorzuheben. Dem Mineralogen ist die reiche Möglichkeit der Bildung neuer Kristallarten in wasserhaltigen Silicatsystemen völlig geläufig. Aber auch der Techniker muß sich mit der Tatsache der besonderen Wirksamkeit des Wasserdampfes immer wieder auseinandersetzen. So macht er sich oft unbewußt seine Wir-



Abb. 19. Grobblättrige Ausscheidung von Cristobalit in einem stark fluoridhaltigen Trübglas.

kung zunutze, indem er z. B. zwecks leichterer Einschmelzung das Glasgemenge mit einem gewissen Feuchtigkeitsgehalt in den Ofen einbringt. Weniger erwünscht sind ihm freilich die stark entglasenden Eigenschaften des Wasserdampfes z. B. auf das Kieselglas, welches dieser bei dauernder Erhitzung auf Temperaturen über  $1000^{\circ}$  notwendigerweise in Cristobalit überführt. Die zerstörende Wirkung auf das keramische Mauerwerk der Koksofen, des hochgespannten Wasserdampfes auf die Wasserstandsgläser usw. sind altbekannte Erscheinungen, die dem Techniker viel Sorge machen. Andererseits wieder ist der Wasserdampf ja eine nicht zu entbehrende Hilfe bei der *Sinterreaktion* keramischer Massen, der Zementrohmehle usw., in welchen er die Reaktionsträgheit, besonders der Tonerdesilicate überwinden hilft.

Zusammenfassend wollen wir noch einmal feststellen, wie grundlegend wichtig für die künftige Silicatforschung und ihre Anwendung in der Technik gerade das Studium der *homogenen Gleichgewichte* werden muß. Nur die Vorstellung der molekularen elektrischen Feldwirkungen im Sinne der *Debyeschen Theorie* vermag uns in dieses Gebiet nutzbringend einzuführen. Es ist dies wiederum ein schönes Beispiel auch dafür, wie eine zunächst rein theoretisch-physikalische Überlegung nach einer gewissen Bewährung im Laboratoriumsexperiment auch befriedigend auf technische Probleme einzuwirken vermag.

#### Literaturverzeichnis.

- (1) *W. Eitel*, Sprechsaal 1932, H. 30.
- (2) *V. M. Goldschmidt*, Fortschr. d. Mineral., Krystallogr. Petrogr. 15, 73 [1931].
- (3) Eine zusammenfassende Darstellung der früheren Vorstellungen über den glasigen Zustand befindet sich in *W. Eitel*, Physikal. Chemie der Silicate, L. Voß, Leipzig 1929.
- (4) *R. Lorenz*, Elektrochemie geschmolzener Salze, 1909.
- (5) Siehe z. B.: *H. zur Strassen*, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 191, 209 [1930]. *W. Krings*, ebenda 206, 337 [1932].

- (6) G. Tammann, Aggregatzustände, L. Voß, 1922; Der Glaszustand, L. Voß, 1933; siehe auch Glastechnische Tabellen: Eitel, Pirani, Scheel, J. Springer, Berlin 1932.  
 (7) R. E. Liesegang, Kolloid-Ztschr. 44, 251—58 [1928].  
 (8) W. H. Zachariasen, Glastechn. Ber. 11, 120 [1933].  
 (9) A. Hantzsche, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 159, 273 [1927].  
 (10) R. Hill u. O. R. Howell, Philos. Magazine 48, 833 [1929].  
 (11) W. Weyl u. E. Thuemen, Glastechn. Ber. 11, 113 [1933].  
 (12) P. Debye, Polare Moleküle, S. Hirzel, Leipzig 1929.  
 (13) L. Ebert, Ztschr. physikal. Chem. 113, 1 [1924].  
 (14) R. B. Sosman, Journ. Franklin Inst. 194, 2 [1922].  
 (15) Vgl. z. B. die Arbeiten von H. Staudinger, Ber. Dtsch. chem. Ges. der letzten Jahre.  
 (16) W. Weyl u. E. Kreidl, Naturwiss. 21, 478 [1933].

- (17) Vorläufige Mitteilung aus einem Vortrag vor der Kaiser Wilhelm-Gesellschaft; noch nicht veröffentlicht.  
 (18) W. Weyl, Glastechn. Ber. 10, 541 [1932].  
 (19) P. Niggli, Die leichtflüchtigen Bestandteile im Magnia. Leipzig 1920. Boeke-Eitel, Berlin 1923. W. Eitel u. W. Weyl, erscheint demnächst in der Ztschr. Chemie der Erde 1933.  
 (20) Rölinjanz, Ztschr. physikal. Chem. 62, 609 [1908].  
 (21) G. Tammann, Kristallisieren und Schmelzen, S. 152 (1933).  
 (22) A. S. Ginsberg, Keram. i Steklo 7, 18 [1931].  
 (23) W. Buessem u. W. Weyl, Sprechsaal 1932, 240.  
 (24) L. Koch, Vortrag Dtsch. Min. Ges. 1933; erscheint demnächst in Fortschr. d. Mineral., Krystallogr. Petrogr. 18 [1933].  
 (25) H. Sal mang, Keram. Rdsch. 42, 3—8 [1929]; Ber. Dtsch. keram. Ges. 12 [1931].

[A. 122.]

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Deutsche Glastechnische Gesellschaft.

17. Glastechnische Tagung, 14. bis 16. November 1933, zu Berlin.

Das Interesse des Chemikers und Physikochemikers am Glase konzentriert sich in erster Linie darauf, daß man es bei ihm mit Ungleichgewichten zu tun hat und daß aus diesem Grunde die Eigenschaften eines Glases nicht allein von der chemischen Zusammensetzung abhängen. Verschiedene Wärmebehandlung bewirkt das Einfrieren verschiedener Gleichgewichte und damit Veränderung der Eigenschaftswerte. Die Schwierigkeiten, die sich dem Studium dieser Vorgänge entgegenstellen, sind so groß, daß die Konstitution des Glases heute noch ein recht umstrittenes Problem darstellt. Am einfachsten dürften die Verhältnisse bei hohen Temperaturen liegen, da unter diesen Bedingungen die Glasschmelze als ein Gemisch einzelner Silicate angesehen werden darf. Die Frage nach den auftretenden Molekülarten wurde in überaus eleganter Weise beantwortet.

Neben dem außerordentlichen theoretischen Interesse, das dem folgenden Vortrag zukommt, ist ein Teil desselben, vor allem die Studien im Dreistoffsysteem  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ , und der Einfluß der Ofenatmosphäre von direkter praktischer Bedeutung.

Prof. Dr. W. E. S. Turner, Sheffield: „Studien über Verflüchtigungen aus dem Glase.“

Vortr. studierte an einer Reihe verschiedener Alkalisilicate die Alkaliverflüchtigung in Abhängigkeit von der Zusammensetzung und der Zeit. In der Abb. 1 sind die Ergebnisse für

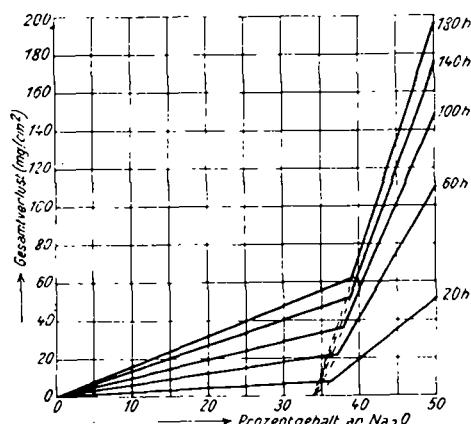


Abb. 1.

das System  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  wiedergegeben. Es wurde hierbei der Verflüchtigungsverlust (mg  $\text{Na}_2\text{O}/\text{cm}^2$  Glasoberfläche) in Abhängigkeit von der Alkalität der Schmelze aufgetragen. Zeichnet man für eine bestimmte Verflüchtigungszeit die Kurve, so erhält man zwei sich schneidende Äste, d. h. bei einer bestimmten Glaszusammensetzung erfährt die  $\text{Na}_2\text{O}$ -Verflüchtigungsgeschwindigkeit eine scharfe Veränderung. Verlängert man die Kurven für die Gläser, die anfänglich mehr als 34%  $\text{Na}_2\text{O}$  enthalten, nach rückwärts, so schneiden sie sich alle ungefähr bei der Glaszusammensetzung 34%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 66%  $\text{SiO}_2$ . Die Ergebnisse dieser Untersuchung lassen sich zwangsläufig erklären, wenn man annimmt, daß man es mit zwei Reihen von Schmelzen zu tun

hat, auf der rechten Seite vom Schnittpunkt liegen Gemische aus  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$  und  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ , auf der linken  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$  und freie Kieselsäure. Vortr. und seine Mitarbeiter haben, diesem Gedanken folgend, weitere Systeme in den Kreis ihrer Untersuchungen einbezogen, so daß wir heute die Existenz folgender Alkalisilicate in der Schmelze als gesichert ansehen dürfen:  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$  und  $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ .

Über die Reaktionen, die sich in einer Glasschmelze beim Abkühlen abspielen, ist wenig bekannt. Wir wissen, daß die Temperaturkoeffizienten aller Glaseigenschaften, beim Abkühlen oder Erhitzen gemessen, in einem engen, für jedes Glas charakteristischen Temperaturbereich eine starke Veränderung erfahren (Transformationspunkt).

Dr. W. Hänelin, Berlin (Osramlaboratorium): „Untersuchungen über den Aggregationspunkt und den Transformationspunkt von Gläsern durch Messung des elektrischen Widerstandes.“

Vortr. konnte nachweisen, daß dieser Transformationspunkt dann nicht in Erscheinung tritt, wenn man die dynamische Methode verläßt und statisch arbeitet. Es wurden zu diesem Zwecke Messungen der elektrischen Leitfähigkeit von äußerster Präzision über sehr lange Zeiträume angestellt mit dem Ergebnis, daß Glasproben, die von einer oberhalb des Transformationspunktes gelegenen Temperatur abgeschreckt und dann auf Meßtemperatur gebracht waren, stets ein zeitliches Ansteigen des elektrischen Widerstandes bis zu einem konstanten Endwert zeigten. Die Zeit, die zur Erreichung des Endwertes erforderlich ist, wächst mit sinkender Temperatur sehr stark an; so beträgt sie für eine Temperatur, die  $50^\circ$  unter dem dynamischen Transformationspunkt liegt,  $\frac{1}{2}$  Jahr. Dieser Endwert bildet nun eine charakteristische Glaskonstante, seine Größe ist unabhängig von der Art der Vorbehandlung des Glases. Trägt man die so gewonnenen Endwerte als Temperaturfunktion auf, so erhält man eine Kurve, die keinen Transformationspunkt mehr hat.

Die inneren Gleichgewichte im Glase, ihre Einstellungszeit und ihre Abhängigkeit von der Wärmebehandlung wurden besonders von Berger am Brechungsindex studiert. Seine Änderung ist jedoch nur für eine relativ kleine Gruppe von Gläsern bedeutsam (optisches Glas), der Hauptwert der Untersuchung liegt auf dem Gebiete der Konstitutionsforschung.

E. Berger, Jena: „Fleckbildungsgeschwindigkeit säurelöslicher Gläser und ihre Abhängigkeit von der thermischen Vorgeschiechte.“

Vortr. hat eine höchst originelle Methode entwickelt, die den Nachweis gestattet, daß auch die Resistenz eines Glases, insbesondere die „Fleckenempfindlichkeit“, abhängig ist von der Wärmebehandlung. Eine Glasoberfläche gibt in Berührung mit Wasser oder noch mehr mit verdünnten Säuren einen Teil ihrer basischen Oxyde an diese ab. Es entstehen dabei Flecken von ausgelaugtem Kieselsäuregel. Vortr. hat diese an optischen Gläsern gefürchtete Erscheinung dazu benutzt, um mittels einer einfachen Vorrichtung die Interferenzfarbe als Maß für die Dicke des entstehenden Kieselsäuregels zu bestimmen. Diese selbst oder ihre zeitliche Veränderung stellt ein Maß für die Fleckenempfindlichkeit dar. Die Methode bedeutet einen außerordentlichen Fortschritt gegenüber älteren, da sie eine definierte Oberfläche zugrunde legt. Vortr. konnte damit an das allgemein interessierende Problem herantreten, wie sich die