

ausnutzt. Es handelt sich dabei nicht immer um absolute Kleinheit der Verluste, sondern vor allem um das Geringhalten von Schwankungen. Die Auswirkung dessen, was wir Verbesserung der Homogenität nannten, also Freiheit von Einschlüssen, Spalten, Schichten und damit Verringerung der Streuung von Einzelwerten, bessere Übereinstimmung zwischen den Einzelteilen einer Lieferung und zwischen den Liefergruppen wird sich sehr weit erstrecken. Der Maschinenbau im allgemeinen und der Feinbau im besonderen, der Werkzeugbau und die Textilindustrie werden um so lieber zum Kunststoff greifen, je mehr man sich auf gewährleisteteste Werte verlassen kann, je geringer die geforderten Spielräume sind.

Haben wir bisher einige große Richtlinien der Anforderungen des Ingenieurs an Kunststoffe betrachtet, so wollen wir nun noch ein paar ins einzelne gehende Wünsche erörtern, die heute an der Tagesordnung sind. An die Homogenität knüpft die Forderung nach **Porenfreiheit** gewisser Erzeugnisse an. Welche Möglichkeiten würden sich dem elektrischen Kondensatorbau eröffnen, wenn man einen zuverlässig porenfreien Film hätte, der einen einlagigen Wickel herzustellen gestatten würde! Natürlich müßte dieses Dielektrikum auch ganz kleine Verluste haben. Und wenn es schließlich auch noch eine recht hohe Dielektrizitätskonstante besäße, so wäre wohl manche heute noch bestehende Not behoben.

Die Frage der dünnen Schichten bringt uns auf das wichtige Gebiet der Oberflächenbedeckung, kurz der Lacke, unter denen die Kunststoffserzeugnisse immer größeren Raum einnehmen. Auch hier ist noch viel zu tun. Angefangen von der Wetterfestigkeit über das allgemein mechanische bis hin zum thermischen Verhalten — eine lange Wunschliste, auf die aber hier nicht näher eingegangen werden soll.

Nicht nur als Einzelheit interessiert die Forderung dünner Schichten, sie betrifft ein allgemeines Prinzip. Es kann wohl als Merkmal unserer Technik überhaupt gelten, daß man vom Groben zum Feinen fortschreitet, nicht nur aus künstlerischen oder verwandten Gründen, sondern oft aus zwingender Notwendigkeit des Raum mangels. Hier steht den Kunststoffen mit ihren Fertigungseigenarten noch ein weites Feld offen. Anwendbarkeit in dünner Schicht ist die Lösung. Es ist das namentlich in der Preßtechnik eine harte Forderung, aber sie ist zukunfts wichtig. Wenn gesagt worden ist, daß der Chemiker, auch der Kunststoffchemiker, in Jahrzehnten denken und schaffen muß, so darf hier festgestellt werden, daß nunmehr ein erstes Jahrzehnt, eine erste Entwicklungsperiode sich vollendet, wo der anwendende Ingenieur noch stark am Überkommenen hing, wo er die Gestaltung im Kunststoff

der Konstruktion altgewohnter Werkstoffe nachbildete. Das ändert sich jetzt. Die heranwachsende Generation von Ingenieuren kennt den Kunststoff als gleichberechtigt im Reich der Werkstoffe. Sie will im Kunststoff, ihm adäquat konstruieren. Dazu gehört als lebenswichtig, daß die Mindestwandstärken nicht zu klein sind, gehört aber auch, daß die Stoffgüte selbst an Kanten, Ecken, Über- und Hinterschneidungen nicht gering wird. Wir sehen, wie die großen Prinzipien der Festigkeits- und Homogenitätsforderung ineinandergreifen.

Auf dem Gebiete der Optik sind zurzeit trotz einer reichhaltigen Farbenskala noch manche Wünsche offen, besonders hinsichtlich der Lichtbeständigkeit. Es scheint, daß hier eine gewisse Ruhe eingetreten ist, nachdem die Aminoplaste vor einigen Jahren einen bedeutenden Fortschritt gebracht hatten. Und doch geben Farbe und Glanz der Oberflächen oder Abstufungen der Durchsichtigkeit oft genug Anlaß zu Meinungsverschiedenheiten zwischen Erzeuger und Verbraucher. Allerdings muß wieder zugegeben werden, daß hier die prüftechnische Erfassung, ja die physikalische Beschreibung der Grunderscheinungen noch unvollkommen ist.

Man kann letzten Endes fast jede Eigenschaft hernehmen, um zu Wünschen für Kunststoffe zu kommen. Selbst das spezifische Gewicht ist hiervon nicht ausgenommen. Die Polymerisationsprodukte nehmen hier eine ähnliche Stellung unter den Kunststoffen ein, wie das Aluminium unter den Metallen, sie begründen die Leichtbauweise. Natürlich gibt es auch Wünsche hinsichtlich der Beschwerungsstoffe, immer aber sind es wieder Forderungen nach zunehmender Gleichmäßigkeit.

Die Vielzahl der Ansprüche mag den Anschein erwecken, als ob ein Universalstoff gefunden werden sollte, ein Stein der Weisen, von dem man alles verlangen darf. Tatsächlich aber ist das nicht der Fall. Der Ingenieur ist nüchtern genug, um die Grenzen berechtigter Forderungen zu erkennen. Man soll nicht einmal fordern: Kunststoff um jeden Preis, Kunststoff überall! Aber dort, wo der Kunststoff einen Fortschritt bringt, sei es technisch, sei es nationalwirtschaftlich, soll man ihn fördern und soll man ihn fördern. Erwartet wird, daß für verschiedene Gruppen von Anforderungen jeweils einige Werkstoffe brauchbar sind. Der heutige Stand der Technik berechtigt zu der Gewißheit, daß die jetzigen Wünsche in absehbarer Zeit erfüllt werden. Ebenso gewiß ist aber, daß auch dann die Welt der Technik nicht abgeschlossen ist, sondern daß immer neue Wünsche entstehen, nicht zuletzt durch die Bedarfsschöpfung, welche die Kunststoffe dank ihrer Entwicklung selbst bewirken, denn auch bei den Kunststoffen wird der erste Erfolg stets der Wegbereiter des nächsten sein. [A. 112.]

## Reaktionen im festen Zustand.

Hauptthema von fünf Vorträgen\*) im Fachgebiet Anorganische Chemie (Gemeinsame Veranstaltung der Dtsch. Bunsen-Ges. und der Fachgruppe für anorgan. Chemie des V. D. Ch.) auf dem Reichstreffen der Deutschen Chemiker in München am 9. Juli 1936.

### 4. Die Reaktionen im festen Zustande in der Silicatindustrie.

Von Prof. W. EITEL.

(Eingeg. 9. Juli 1936.)

Kaiser Wilhelm-Institut für Silikatchemie, Berlin-Dahlem.

Große Zweige unserer heutigen Silicatindustrie sind in ihren grundlegenden Verfahren von dem Verlauf der Reaktionen im festen Zustande abhängig. Wir denken dabei in erster Linie an die außerordentliche Bedeutung der Bildung von Aluminiumsilicaten aus Tonen beim Brennen in der keramischen Industrie, ferner an die Vorgänge beim Brande der Rohmehle aus Kalk und Ton in

der Portlandzementfabrikation. Darüber hinaus beanspruchen aber auch die Prozesse im Schmelzgemenge der Glasherstellung sowie in den Fritten der Emailindustrie unser besonderes Interesse. Freilich müssen wir im Hinblick auf dieses weitgefaßte Gebiet der Silicatindustrie den Begriff der Reaktionen im festen Zustande vielleicht ausgedehnter auffassen, als er in der Metalltechnik und vor allem auch bei der theoretischen Erörterung jener Vor-

\*) Die Vorträge 1—3 erschienen auf S. 875, 879, 882.

gänge im Lichte der Untersuchungen von *Hedvall*, *Hüttig* und *Jander* behandelt zu werden pflegt. Es sei gestattet, daß gerade bei den Silicaten der Technik neben den eigentlichen Reaktionen in heterogenen Gemengen von Kristallarten auch diejenigen Reaktionen mit berücksichtigt werden, bei denen die ersten Spuren von Schmelzphase sich beteiligen und die für die Silicattechnik so überaus bezeichnenden Erscheinungen des Frittens oder Sinterns auftreten. Ohne die Berücksichtigung dieser Grenzvorgänge wäre eine Darlegung der hier gegebenen technischen Aufgaben überaus schwierig, zum mindesten beschränkt auf die engsten Begriffe von Rekristallisationen, polymorphen Umwandlungen und ähnlichen mehr physikalischen Prozessen, denen gegenüber gerade die technisch vorwiegend bedeutsamen chemischen Umsetzungen im Sinterungsprozeß entschieden zu kurz kämen.

Es sind also von vornherein recht verschiedene Gesichtspunkte, unter welchen die Theorie der eigentlichen Reaktionen im festen Zustande und die technisch wichtigen Sinterungsreaktionen betrachtet werden müssen. Dazu kommt noch, daß innerhalb der Silicatindustrien die Ziele außerordentlich verschieden sind: In der Keramik will man die Reaktionen im festen Zustande möglichst zu Ende führen, die Sinterung beim Brennen der Formlinge aber nur so weit treiben, als es zur Erreichung bestimmter technologischer Eigenschaften des Fertigprodukts unbedingt nötig ist. Ein zu starkes Hervortreten der Schmelzreaktionen kann zu sehr unerwünschten Folgen führen, da dann die Schwindung der Formstücke zu stark würde. Dies hat zur Folge, daß man in gewissen Zweigen der Keramik die Beteiligung von Schmelzphasen möglichst herabdrücken will, um maßhaltige Stücke zu erhalten; z. B. lernte man, nach dem Trockenpreßverfahren ohne die Plastizität erhöhende Zusätze zu arbeiten. In der Zementindustrie liegen die Verhältnisse allgemein gesprochen recht ähnlich: man will eine Schmelzphase beim Sintern des Klinkers vor allem dazu benutzen, um die vollständige chemische Umsetzung des Rohmehls zu den kalkreichsten Silicaten und Aluminaten bei verhältnismäßig raschem Durchsatz zu erreichen. Ohne eine solche Schmelzphase würde man allein durch Reaktionen im kristallisierten Zustande kein gares Produkt erzielen können. Bei der Glas- und Emailherstellung aber sind die Reaktionen im Gemenge nur Durchgangsstadien, welche man absichtlich möglichst schnell durchschreiten will, um die eigentliche Homogenisierung in der schmelzflüssigen Phase allein durchzuführen. Der Chemiker in der Silicatindustrie sieht sich also diesen sehr verschiedenartigen Anforderungen gegenüber in eine besondere Lage versetzt, muß er doch die Reaktionen im festen Zustand oder im sinternden Gemenge stets im Hinblick auf den zu erzielenden Endzweck untersuchen. Damit sind freilich nicht geringe Schwierigkeiten verknüpft, wie sich aus den im folgenden näher angeführten Einzelheiten ergeben wird. Vor allem sind die zumeist sehr große Zahl der an den Reaktionen beteiligten Komponenten, die sehr verschiedenartige Reaktionsgeschwindigkeit und der oft schwer zu beherrschende Einfluß von Verunreinigungen und absichtlich zugefügten Beimengungen ein Grund für die so ausgesprochene Eigenart der praktischen Technologie der Silicate.

Beginnen wir zunächst mit der **keramischen Industrie**, so haben wir hier in erster Linie die Probleme der Reaktionen beim Brennen der Tone zu betrachten. Unter Tönen verstehen wir bekanntlich eine große Gruppe von Rohstoffen der Natur, die als Sedimentgesteine anstehen und eine außerordentliche Mannigfaltigkeit ihrer chemischen und mineralischen Zusammensetzung zeigen. Der seit langem hergebrachte Brauch, durch eine sog. rationelle Analyse eine normative mineralische Zusammensetzung der Tone aus der „Tonsubstanz“  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , aus Feldspat und Quarz herauszurechnen, hält einer kriti-

schen Prüfung nicht mehr stand. Die modale Mineralienzusammensetzung läßt sich mikroskopisch nach den neueren, vor allem von *C. W. Correns* dargelegten Aufbereitungs- und Einbettungsverfahren schon weit zuverlässiger bestimmen; auch röntgenographisch sind große Fortschritte in der richtigen Erkennung der verschiedenen Tonminerale erzielt worden, leider noch nicht mit genügender Sicherheit quantitativ verwertbar. Es ist beim heutigen Stand der Erkenntnis noch immer eine erhebliche Schwierigkeit, daß der Keramiker in seinen Rohstoffen zunächst mit einer mangelnden wissenschaftlichen Sicherheit seiner Grundlagen rechnen muß, so daß es durchaus verständlich ist, wie stark noch die empirische Beurteilung der Massen im Betrieb vor der exakten physikalisch-chemischen Untersuchung überwiegt. Es bedeutet daher auch vorläufig eine weitgehende Idealisierung, wenn wir beim Verhalten der Tone beim Brennen wissenschaftlich uns auf diejenigen Reaktionen im festen Zustande beziehen, welche die reinsten uns zugänglichen Tonminerale beim Erhitzen zeigen. Es gibt zudem leider noch keine ideal reine Tonsubstanz aus natürlichen Rohstoffen; auch der bekannte Zettlitzer Kaolin ist keine solche, wie man in der Literatur so oft angenommen hat, sondern nur ein angereichertes Aufbereitungsprodukt, in welchem aber als Mineralbeimengung z. B. der Glimmer, und damit chemisch gesprochen ein Alkaligehalt eine gewisse, für die Reaktionen aber wichtige Rolle spielt. Wir kennen heute durch die synthetischen Bemühungen von *R. Schwarz* und *H. Noll* wohl reine hydrothermale Tonsubstanz, zu grundlegenden Versuchen keramischer Art ist aber solches Material vorläufig noch nicht zugänglich. Die technische Erfahrung über das Erhitzungsverhalten der natürlichen Tone und Kaoline beschränkt sich daher noch auf die durch die Eigenart der einzelnen Naturvorkommen erheblich beeinflusste Tatsache, daß bei Temperaturen von rund 550° mit endothermem Wärmeeffekt der Wassergehalt abgespalten wird, bei 900–1000° mit exothermem Effekt eine Neubildung eines Gemenges aus dem Aluminiumsilicat Mullit,  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  und freier Kieselsäure (als Cristobalit) auftritt.

Die erstere Reaktion ist die bekannte Bildung einer sog. Metakaolinphase, über deren Natur freilich die Ansichten der einzelnen Forscher vorläufig noch weit auseinandergehen. Dem Mineralogen lag die Anschauung am nächsten, auf Grund der Erfahrungen über den kristallographisch-chemischen Abbau und weitgehender optischer Übereinstimmung der Metaphase mit dem Kaolinkristall die Existenz einer festen Verbindung anzunehmen; andererseits fiel es auf, daß der Metakaolin bei der röntgenographischen Untersuchung sich als nicht kristallisiert erwies. Auf der anderen Seite sprach eine große Zahl von Untersuchungen dafür, den entwässerten Kaolin als ein sehr feines Gemenge der Zerfallsprodukte, nämlich der freien Oxyde anzusprechen, was gerade auch in Übereinstimmung mit dem röntgenographischen Befund zu stehen scheint. Das weitverstreute Schrifttum über das Metakaolinproblem hat bis heute noch keine endgültige Klarheit ergeben; es fragt sich, ob wir überhaupt jemals eine letzte Entscheidung darüber werden treffen können. Wir stehen vor einem der schwierigsten Fälle der Beurteilung hochdisperser Phasen, für welche die üblichen Methoden der Strukturuntersuchung usw. noch zu grob sind. Sehr warnen möchte man vor Versuchen, auf dem Wege der Extraktion eines Bestandteiles einer solchen Metaphase mit Reagenzien einen bündigen Schluß erlangen zu wollen; die Löslichkeitsverhältnisse im höchstdispersen Zustand auch eines stöchiometrisch streng definierten Stoffes sind entschieden andere als die des gleichen in mikro- oder makrokristallinischem Zustand. Eine freilich sehr beachtenswerte Erscheinung ist im Falle des Metakaolins noch die Bildung von Anlage-

rungsverbindungen vom Typus  $\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ , wie sie von *Dawhl* und *Büsem* untersucht wurden, die sich auch nur bei den Temperaturen des Überganges von Kaolin in Metakaolin bilden, während bei höheren Temperaturen unter Aufnahme der doppelten Menge von Alkali die normalen Kristallarten der Nephelinreihe entstehen. Es mag sein, daß in dieser Tatsache ein Anzeichen für eine besondere chemische Eigenart des Metakaolins zu erblicken ist, während bei höheren Temperaturen tatsächlich eine weiter gehende Reaktionsfähigkeit beobachtet wird, die dem völligen Umsatz seiner Bestandteile entspricht. Darüber müßten aber noch eingehende Untersuchungen belehren.

Bei dem exothermen Effekt der Tonsubstanz oberhalb 900° liegt die Annahme am nächsten, daß unter positiver Wärmetönung eine Neubildung auftritt. Welcher Art diese sei, ist zunächst auch nur röntgenographisch zu entscheiden. Es zeigt sich, daß die Tonerde bei den genannten Temperaturen aus der Kaolinsubstanz in die Form der sehr reaktionsfähigen  $\gamma$ -Tonerde eingeht, und daß vor allem sogleich auch die Bildung tonerdereicher Aluminiumsilicate einsetzt, unter Abspaltung der überschüssigen Kieselsäure als Cristobalit. Die Natur jener Aluminiumsilicate ist wiederum in zahlreichen Arbeiten umstritten. Hatte man früher geglaubt, den einfachen Sillimanit  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  in ihnen erkennen zu müssen, so war 1923 auf Grund der Untersuchungen von *Bowen* und *Greig* an dessen Stelle der Mullit mit dem Verhältnis 3:2 von Tonerde zu Kieselsäure getreten. Die Natur dieser merkwürdigen Verbindung, welche mit dem Sillimanit die überraschendste Ähnlichkeit zeigt, kann im Rahmen der vorliegenden Erörterung nicht näher behandelt werden; sie hat aber ein besonderes Interesse, da sie den charakteristischen kristallinen Gemengeteil in allen hochwertigen Erzeugnissen der Keramik ausmacht.

In dieser Erkenntnis ist man bestrebt gewesen, zur Entwicklung möglichst gesteigerter Güteeigenschaften Erzeugnisse herzustellen, welche den Mullit angereichert und in bestimmter geregelter Korngröße enthalten sollen. Zunächst machte man sich Reaktionen im festen Zustande zunutze, bei welchen der Mullit aus natürlichen Rohstoffen nicht allein der Tonfamilie oder des Pyrophyllits und Agalmatoliths, sondern aus kristallisierten wasserfreien Aluminiumsilicaten wie Andalusit, Disthen oder Sillimanit entsteht. Diese Mineralien gehen tatsächlich beim Brande auf 1200–1300° unter Abspaltung eines Kieselsäureüberschusses in Mullit über. In der feuerfesten Industrie sind solche Erzeugnisse mit hohem Mullitgehalt unter der nicht ganz zutreffenden Bezeichnung „Sillimanit“ ausgezeichnet bewährt; auch für Zündkerzenmassen u. dgl. sind mullitreiche Produkte sehr vorteilhaft zu verwenden. Es bedeutet nur eine kleine Variation der genannten Verfahren, wenn man noch den borsäurehaltigen Dumortierit für die Mullitmassen als Rohstoff verwendet, bei dessen Brand die Borsäure sich verflüchtigt. Der Einfluß von Nebengemengteilen, besonders von Alkalien und anderen Stoffen, die als Mineralisatoren wirken können, ist bei all diesen technischen Prozessen ein sehr weitgehender, vor allem auf die Bildungsgeschwindigkeit und die Kristallgröße des sich ergebenden Mullits.

In gleicher Weise wie bei den Tonerdesilicaten sind Zerfalls- und Neubildungsvorgänge im festen Zustande auch sonst in der neuzeitlichen Keramik von hoher Bedeutung. Wir denken dabei z. B. an die Reaktionen beim Brande des Specksteins; die grundlegende chemische Substanz in diesem ist das Mineral Talk, ein wasserhaltiges Magnesiumsilicat, welches beim Brennen seinen Wassergehalt abgibt und nun im festen Zustande neue Kristallarten bildet, vor allem das Magnesiummetasilicat (Klinoenstatit) und freie

Kieselsäure (als Cristobalit). Wiederum ist bei diesem Vorgang der Einfluß von zufälligen oder absichtlich zugegebenen Mineralisatoren ein recht erheblicher auf Bildungsgeschwindigkeit und Korngröße der genannten Kristallarten.

Eine große Gruppe keramischer Reaktionen im festen Zustande umfaßt einfache **polymorphe Umwandlungen und Rekristallisationen**. Wir können hier nur kurz hinweisen auf die Reaktionen bei der Erzeugung der neuzeitlichen hochfeuerfesten Silicasteine, bei welchen die Umwandlung ursprünglicher Quarzsubstanz in Cristobalit und Tridymit die Hauptrolle spielt. Wir dürfen aber nicht unerwähnt lassen, wie maßgeblich gerade diese einfachsten Vorgänge wiederum durch die Anwesenheit und absichtliche Zugabe von Beimengungen wie Alkalien, Eisenoxyd, Kalk u. dgl. beeinflußt werden, so daß der Keramiker heute bei Kenntnis dieser Erscheinungen planmäßig auf ein günstigstes Erzeugnis hinarbeiten kann. Auch andere Stoffe als die Kieselsäure können nach ähnlichen Gesichtspunkten auf hochwertige Spezialstoffe verarbeitet werden; wir weisen z. B. hin auf die modernen Massen aus Titanoxyd, welche allein durch einen planmäßigen Brennprozeß unter schwacher Sinterung erzeugt werden und für die Hochfrequenztechnik sehr bedeutsam geworden sind. Endlich sei hier der neuzeitliche Sinterkorund erwähnt, der ohne Zusätze allein durch Rekristallisation hochdispersen Materials gewonnen wird.

Gegenüber dem reichen Erfahrungsmaterial der keramischen Chemie ist auch die Erforschung der beim Brennen unserer neuzeitlichen **Zemente** sich abspielenden Reaktionen im festen Zustande von außerordentlicher Bedeutung für die Industrie geworden. Noch ausgeprägter als in der Keramik ist bei der Fabrikation der sog. Klinker die Berücksichtigung der Mitwirkung von Schmelzphasen notwendig, also eine ausgeprägte Sinterung. Die Rohstoffe der Zementfabrikation sind bekanntlich Kalkstein und Ton, auch freie Kieselsäure, die im innigen Gemisch zusammen gebrannt werden. Ähnlich wie beim Erhitzungsverhalten des Kaolins sind bei einem solchen „Rohmehl“ die Wärmetönungen in einzelnen Temperaturgebieten kennzeichnend, hier vor allem nach den Untersuchungen von *W. Dyckerhoff* (1925) der endotherme Entwässerungsvorgang des Tons bei etwa 500°, die endotherme Entsäuerung des Kalksteins bei etwa 900° und eine sehr ausgesprochene exotherme Wärmeentwicklung zwischen 1000 und 1200°, worauf dann bei etwa 1280° ein eutektisches Schmelzen auftritt. Dieses für technische Rohmehle ganz allgemein kennzeichnende Schema des Wärmeverhaltens bedarf nun einer eingehenden chemischen Betrachtung über die in dem Gemenge sich abspielenden Reaktionen. Das reiche Schrifttum über diesen Gegenstand kann hier nur nach den allgemeinsten Erkenntnissen gewürdigt werden.

Die ersten Untersuchungen über die Reaktionsfähigkeit des sich entsäuernden Kalks mit freier Kieselsäure rühren von *J. W. Cobb* her (1910), der schon bei 800° die erste Einwirkung dieser Stoffe aufeinander unabhängig vom Gemengeverhältnis der Komponenten feststellte. Vor allem aber gelang es *Cobb* nachzuweisen, daß das Calciumorthosilicat stets das erste Reaktionsprodukt darstellt, ein Ergebnis, welches *Dyckerhoff* nicht nur bestätigen konnte, sondern auch bei kalkarmen wie bei kalkreichen Gemischen gleichermaßen wiederfand. *Dyckerhoff* stellte entsprechend fest, daß Kalk mit Tonerde im festen Zustande gleichfalls bei Temperaturen unterhalb der Dissoziationstemperatur von  $\text{CaCO}_3$  sich umsetzt, und zwar zum Monocalciumaluminat. Diese grundlegenden Beobachtungen haben dann 1930 durch *I. Weyer* eine nochmalige Bearbeitung erfahren, der zufolge die Tonsubstanz mit Kalk schon bei 550–600° unter Erstbildung des genannten Aluminats sich umsetzt, der Kieselsäureanteil des Tons be

700—750° zu reagieren beginnt. Bei 1000° bildet sich dann aus Monoaluminat und überschüssigem Kalk auf dem Wege über die intermediäre Phase  $\alpha'$ — $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$  das für die Konstitution des Klinkers wichtige Tricalciumaluminat. Außerordentlich interessant ist die Tatsache, daß der eigentliche Träger der Erhärtungseigenschaften im Zementklinker, das Tricalciumsilicat, durch Reaktionen im festen Zustande erst bei Temperaturen von 1350° und mehr entsteht, und zwar mit bemerkenswerter Langsamkeit, daß aber bei Beginn des Auftretens von Schmelzphase, also bei dem von *Dyckerhoff* gezeigten endothermen Effekt bei etwa 1280°, sogleich das bis dahin aus Dicalciumsilicat und freiem Kalk bestehende Gemenge zu Tricalciumsilicat sich umsetzt. Das Ziel und gewissermaßen die Kunst des Zementbrennens liegt gerade darin, möglichst den ganzen freien Kalk umzusetzen, am vorteilhaftesten zu einer Höchstmenge von Tricalciumsilicat. Ohne die maßgebliche Beteiligung einer bei 1280° zuerst auftretenden Schmelzphase ist dieses Ziel technisch nicht zu erreichen.

Welches die Natur dieser Schmelzphase ist, ist eine praktisch sehr bedeutsame Frage. Man kann hier nicht allein auf das bekannte Schmelzdiagramm von *Rankin* über das System  $\text{SiO}_2$ — $\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{CaO}$  zurückgreifen, sondern muß sich gegenwärtig halten, daß die Rohstoffe der Klinker vor allem Eisenoxyd, Alkalien, Magnesia u. dgl. enthalten können. Der Einfluß der Bildung von komplexen Verbindungen ist hier besonders beachtenswert, vor allem die Rolle des Tetracalciumaluminatferrits, welchen *Bogue* 1928 darstellte. Eine umfassende Untersuchung über diesen Gegenstand liegt heute in der ausgezeichneten Arbeit von *Lea* und *Parker* (1935) über das Vierstoff-System Kalk—Tonerde—Eisenoxyd—Kieselsäure vor; wir kennen aus ihr vor allem die wichtigen Schmelzreaktionen jener komplexen Verbindung mit den hochbasischen Bestandteilen des Rohmehles. Die sich am leichtesten bildenden eisenhaltigen Schmelzphasen brauchen nur in geringen Mengen aufzutreten, sie wirken aber als ausgezeichnete Reaktionsvermittler, welche die Keimbildung und Kristallisationsgeschwindigkeit des Tricalciumsilicates auf jeden Fall entscheidend beeinflussen. Auch muß berücksichtigt werden, daß diese die Aluminate und das Ferrit enthaltenden Sinterschmelzen zugleich sich gegenüber dem Rohmehl relativ erheblich an Alkalien anreichern, so daß sich eine „polyeutektische Schmelze“ von großer Fluidität bildet, welche die an sich mit sehr geringer Wärmetönung verlaufende Anlagerung von Kalk an das Dicalciumsilicat vermittelt.

Eine sehr eigenartige Rolle spielt die Magnesia im Portlandzementklinker. Zu hohe Gehalte verursachen erfahrungsgemäß ein Treiben des Zementes im fertigen Bauwerk, welches offenbar auf einer sehr langsamen Hydratation des freien Magnesiumoxyds beruht. Diese gefürchtete Erscheinung, welche sich u. U. erst nach Jahren bemerkbar macht, sucht man dadurch zu verhüten, daß man nur schwach magnesiahaltige Rohstoffe zuläßt, so daß der fertige Zement gemäß den Zementnormen nur einen Höchstbetrag von 5% enthalten darf. Diese Übereinkunft trifft insofern das Richtige, als die Magnesia im fertigen Klinker als freie Kristallart MgO (Periklas) auftritt. Es hat also den Anschein, als beteilige sich die Magnesia überhaupt nicht an den Reaktionen im Rohmehl. Dies ist aber bestimmt nicht zutreffend. Die Form, in welcher sie Verbindungen im festen Zustand eingeht, konnte neuerdings von *Schwiete* und *zur Strassen* in einer sehr interessanten Untersuchung aufgeklärt werden. Aus magnesiahaltigem Rohmehl entstehen nämlich Orthosilicate der Magnesia und des Kalkes in komplexer Form, am leichtesten der Merwinit  $3\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ , und schließlich wird die Magnesia als Periklas wieder abgespalten. Merkwürdigerweise kann auch der Magnesia-

spinell  $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  als intermediäre Zwischenphase bei den Reaktionen im festen Zustande auftreten, er setzt sich aber alsdann wieder mit dem Kalk unter Abgabe von MgO um. Die einzige Form, in welcher Magnesia außer als Periklas im Klinker aufzutreten vermag, ist die Bildung einer festen Lösung von MgO in Tetracalciumaluminatferrit. Diese Mischkristallbildung interessiert den Praktiker insofern, als sie den Farbumschlag des eisenhaltigen Rohmehles von Dunkelrotbraun in das bekannte schöne Schwarzgrün beim Klinker bedingt, welches für den Brennmeister als Anzeichen eines garen Brandes zu dienen pflegt.

Es ist durchaus nicht gesagt, daß also die Magnesia in den Rohmehlen nur deshalb als freies Oxyd beim Brande auftritt, weil sie von vornherein zu reaktionsträge sei, sondern im Gegenteil erweist sie sich im festen Zustande als recht reaktiv. Sie wird aber vom Kalk bei Fortschritt des Brandes wieder verdrängt. Besonders reaktionsfähig sind z. B. auch die magnesiahaltigen kristallinen Komponenten basischer Hochofenschlacken, z. B. der als Äkermanit bekannte, der Melilithgruppe zugehörige Stoff  $2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ , der, mit Kalkstein im Rohmehl angesetzt, beim Brande leicht und sicher unter Magnesiaabspaltung reagiert. Auch diese Erscheinung ist praktisch von erheblicher Bedeutung.

Unter den Umwandlungsreaktionen im festen Zustande beim Portlandzementklinker interessiert in erster Linie der merkwürdige Zerfall, welchen das Tricalciumsilicat gemäß den Untersuchungen von *Carlson* unterhalb 1200° bei andauernder thermischer Exposition aufweist. Es geht dabei in ein Gemenge von freiem Kalk und Dicalciumsilicat über, wie es auch beim Erhitzen auf 1900° eine obere Beständigkeitsgrenze unter Spaltung in die genannten beiden Kristallarten zeigt. Diese Erscheinung erklärt manche Beobachtungen der Praxis, nach welchen ein vorher gargebrannter Klinker durch sehr langsames Abkühlen wieder in seiner Güte gemindert werden kann. Theoretisch ist die stabile Existenz des Tricalciumsilicates zwischen 1200 und 1900° auch besonders bemerkenswert, zumal die Wärmetönung seiner Bildung und seines Zerfalls nur sehr gering ist.

Die Reaktionen im festen Zustande haben zuletzt auch in der **Glasindustrie** ein recht erhebliches Interesse, obwohl naturgemäß sie nur die ersten Phasen der Zubereitung einer Glaschmelze umfassen können. Der Gemengehaufen bei der Glasfabrikation soll möglichst schnell und gleichmäßig in die Schmelze übergehen, wobei durchaus nicht etwa eine schnelle Zersetzung unter völliger Abgabe der flüchtigen Bestandteile und Gase verlangt wird, sondern im Gegenteil tunlichst eine Erhaltung eines Anteils an diesen beiden beim Übergang in die Schmelze, damit die so notwendige Läuterung ausgiebig genug verlaufen kann. Unter diesen Gesichtspunkten liegen die Verhältnisse also recht verschieden von den Erscheinungen in keramischen Massen und in Zementrohmehlen.

Ein einfaches, z. B. nur aus Kalkstein, Quarzsand und Soda bestehendes Glasgemenge durchläuft beim Erhitzen eine ganze Reihe von Reaktionsstufen, die in einfacher orientierender Weise von *Tammann* und *Oelsen* durch Aufnahme von Erhitzungskurven geklärt werden konnten. Das Interessanteste im Gegensatz zu den obenerwähnten Reaktionen ist dabei die frühe Bildung einer Doppelverbindung von Natrium- und Calciumcarbonat  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 2\text{CO}_2$ , welche schon von 600° ab bis etwa 830° im festen Zustand mit dem Quarzkorn reagiert unter Abspaltung von Kohlendioxyd. Die reine Soda reagiert entsprechend erst von 720—900°. Die erste Schmelzebildung ist bei 780° das Auftreten des Eutektikums zwischen Soda und dem genannten Doppelcarbonat; die Schmelze ist sehr dünnflüssig und reaktionsfähig, vor allem löst sie auch  $\text{CaCO}_3$  auf. Der feste Kalkstein dissoziiert bei 900°, und bei rund 1000° verläuft

die Umsetzung mit Quarz unter Bildung von Calciummetasilicat mit erheblicher Geschwindigkeit. Auch auf die entsprechenden Reaktionen eines Gemenges vom Typus der Sulfatgläser erstreckten sich die thermischen Untersuchungen von *Tammann* und *Oelsen*, mit noch wesentlich mannigfacheren Reaktionsbildern. Vor allem die Zumischung von Kohle zu einem Sulfatgemenge beeinflusst den Reaktionsverlauf erheblich.

Bei einem solchen recht komplizierten Zusammenwirken verschiedenartigster Reaktionen dürfte die Analyse der einzelnen Vorgänge auf Grund von Erhitzungskurven nicht ausreichen. Es besteht bei dem dynamischen Versuch sehr leicht die Möglichkeit von Überschreitungen, zudem ist das Verfahren nur von geringer Empfindlichkeit gerade bei den im Glasgemenge in Betracht kommenden Reaktionen, die noch dazu außerordentlich stark von der Korngröße und der Vorbehandlung des Gemenges abhängig sind. Zur Ergänzung dieser Erkenntnisse wurden aber umfangreiche statische Versuche wichtig, welche in neuerer Zeit von *W. E. S. Turner* und Mitarb. mit den Bestandteilen eines Glasgemenges vorgenommen wurden. In erster Linie erstreckten sich diese Untersuchungen auf die Messung des Dissoziationsdrucks der Carbonate allein und in Zusammenwirkung mit Kieselsäure, und diese hochempfindlichen tensimetrischen Bestimmungen ergaben über die früheren Feststellungen von *Cobb* hinaus, daß bereits bei sehr niedrigen Temperaturen, z. B. 400—500°, die ersten Umsetzungen zwischen Carbonat und Kieselsäure einsetzen können, so daß bei 600—700° die Reaktionen schon mit merklicher Geschwindigkeit verlaufen. Diese umfangreichen, mit großer Sorgfalt durchgeführten Untersuchungen berücksichtigten in besonderem Maße auch die Einflüsse der Korngröße der reagierenden Gemengeteile. Die Abgabe der Kohlensäure aus einem Gemenge von Calciumcarbonat und  $\text{SiO}_2$  erscheint dabei in hohem Maße beeinflusst durch die Geschwindigkeit der Diffusion des Kohlendioxyds aus dem Gemenge; wichtig ist dabei die Erkenntnis, daß also die Geschwindigkeit der Zersetzung eine Funktion der Wegsamkeit und der Oberfläche, z. B. des Quarzkornes, im Gemenge ist. Es ergab sich die überaus bemerkenswerte Tatsache, daß nicht einmal die Natur des Füllstoffes in dem Gemenge den Hauptausschlag gibt, sondern seine Kornbeschaffenheit. Man kann z. B. das Quarzkorn durch Sillimanit- oder Goldkörner ersetzen, welche das Gemenge entsprechend auflockern, wonach sich bei der tensimetrischen Messung die gleichen Abgaben von Kohlendioxyd aus dem Calciumcarbonat einstellen. Die Geschwindigkeit der Umsetzung der Carbonate mit der Kieselsäure ist übrigens auch merklich durch die Menge der zugesetzten Kieselsäure bestimmt; kieselsäurereichere Gemenge reagierten schneller als solche mit weniger  $\text{SiO}_2$ . In dem für die Sinterung vor allem wichtigen Gebiet von 750—775° ist die Zersetzung des Calcits die vorherrschende Reaktion, die Umsetzung des Alkalicarbonats mit der Kieselsäure verläuft noch verhältnismäßig langsam.

In gleicher Richtung wie diese umfassenden Arbeiten von *Turner* und seiner Schule bewegen sich auch Arbeiten von *H. F. Krause* und *W. Weyl*, nach mehr technischen Gesichtspunkten ferner die Arbeiten von *Kitaigorodski* und *N. Ssolomin*, sowie neuerdings von *U. Linde* und *F. H. Zschacke*. Bemerkenswert erscheint uns vor allem die relativ lange Haltbarkeit freien Carbonats in den entstehenden Teilschmelzen der gesinterten Glasgemenge, besonders im Hinblick auf die schon erwähnten Bedingungen der Läuterung des Glases. Dieser Gesichtspunkt ist auch zur Beurteilung eines technischen Verfahrens wichtig, nach welchem das Glasgemenge brikettiert und vor dem Einschmelzen durch Reaktionen im festen Zustande vorgesintert werden soll. Dieser interessante fabri-

katorische Gedanke, welchen besonders *G. Keppeler* zur praktischen Durchführung entwickelt hat, begegnet hauptsächlich dem Einwand, daß die Läuterung durch völlige Austreibung der Kohlensäure nicht ausreiche. Man ist aber grundsätzlich in der Lage, durch Zugabe geringer Mengen schwerer zersetzbarer Salze bei der Fertigschmelze des Glases nachträglich noch eine Gasentwicklung einzuleiten, welche das Läutern bewirkt. Die technischen Vorteile des Brikettierens liegen vor allem darin, daß es gelingen könnte, das feuerfeste Material des Glasofens besser zu schonen, als wenn das schmelzende Gemenge von Anfang an mit ihm in Berührung verblieb.

Außerordentlich bedeutsam erscheint uns noch der Einfluß geringer Mengen von Wasser in einem Glasgemenge, weil dieses die Bildung der sehr leicht schmelzenden Carbonateutektika noch begünstigt, so daß das Sintern abgekürzt wird. Die Reaktionen im festen Zustande verlaufen technisch gesprochen eben doch zu langsam; durch eine schnelle Benetzung der festen Bestandteile des Gemenges durch diese fluiden schmelzflüssigen Phasen wird der Praktiker aber instand gesetzt, den Einschmelzprozeß abzukürzen. In der Tat macht man sich seit langem diese Erscheinung mit Vorteil zunutze, indem man kein trockenes, sondern in bestimmten Grenzen angefeuchtetes Gemenge verwendet.

Gegenüber den vergleichsweise einfacherten Verhältnissen, welche die Sodagemenge bei der Glasfabrikation darbieten, sind noch zahlreiche Sonderfälle von Gemengereaktionen entsprechender Art praktisch bedeutsam. *Tammann* und *Oelsen* haben z. B. bereits bei ihren orientierenden thermischen Untersuchungen Kalibleiglas-Gemenge einbezogen, bei welchem die Reaktionen im festen Zustande zuerst durch eine Sauerstoffabspaltung aus der Mennige eingeleitet werden. Erst auf diesen Vorgang folgen die eigentlichen Umsetzungen der Kieselsäure mit dem neugebildeten Bleioxyd und dem Kaliumcarbonat. Die Bildung der Schmelze verläuft dabei besonders eigenartig, weil Bleioxyd in der Schmelze von Kaliumcarbonat sich nicht zu lösen vermag, so daß eine Zwischenreaktion mit dem neugebildeten Bleisilicat stattfinden muß. Im einzelnen sind diese Vorgänge recht schwer zu entwirren. Erst recht gilt dies naturgemäß für die zahlreichen anderen Typen von Glasgemengesätzen, welche z. B. mit Zusätzen von Nitraten, Borsäure, Fluoriden u. dgl. arbeiten. Hier ist noch ein weites Feld der theoretischen und praktischen Glasforschung offen. Nicht zuletzt sei in diesem Zusammenhang z. B. auf die heute noch nicht genügend geklärte Rolle des Arsens im Glasgemenge hingewiesen.

Nahe verwandte Probleme bietet die **Emailindustrie** mit den sehr komplizierten Frittungsvorgängen, welche der eigentlichen Schmelze vorangehen. Bei den Emailfritten besteht zudem noch die Besonderheit, daß absichtlich die Vorreaktionen im festen oder sinternden Zustand zu einem Zeitpunkt abgebrochen werden, zu welchem diese Vorgänge bestimmt noch nicht dem Endstadium entsprechen. Es hängt dies mit den technisch gewollten Prozessen der nachträglichen schnellen Aufbringung der Schmelze und den Trübungseffekten zusammen. In besonders ausgesprochenem Maße gilt dies z. B. für den Gußfrittegrund, für Herdplatten, Wannen usw., der nur in sehr geringem Sinterungsgrad aufgebracht wird. Damit in naher Beziehung stehen übrigens auch gewisse in der Emailindustrie und in der Keramik als Unter- oder Aufglasurfarben verwendete Farbkörper, die in bestimmter Weise vorgefrittet, dann gemahlen und angemacht werden. Die Mannigfaltigkeit solcher Farbkörper ist außerordentlich groß; wissenschaftlich ist bisher nur wenig über diesen Gegenstand bekanntgeworden, abgesehen von orientierenden Untersuchungen, z. B. über die Bildung spinellartiger Reaktionsprodukte, die



röntgenographisch in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -haltigen Farbkörpern von O. Krause bestimmt worden sind. Besonders auf dem Gebiet des Glaskunstgewerbes, für die Veredelung von Hohlglas, Beleuchtungsglas usw. sind die Farbkörper der Glasemailgruppe in der Neuzeit von außerordentlicher allgemeiner Bedeutung geworden.

### Schrifttum.

Die im nachstehenden gegebene Literatur enthält nur einige im Text erwähnte wichtige Spezialuntersuchungen; bevorzugt sind dabei Arbeiten, welche den derzeitigen Stand der gesamten Forschung auf dem Spezialgebiet enthalten.

Eine eingehende Würdigung der Literatur bis zum Jahre 1929 enthält das Buch W. Eitel „Physikalische Chemie der Silicate“, Leipzig 1929.

**Glasgemenge.** G. Tammann u. G. Oelsen, Die Reaktionen beim Zusammenschmelzen von Glassätzen; Z. anorg. allg. Chem. **193**, 245—269 [1930]. — I. W. Cobb, J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. **29**, 69, 250, 335, 399, 608, 799 [1910]. — W. E. S. Turner, The Scientific Basis of Glass Melting; J. Soc. Glass Technol. **14**, 368—393 [1930]. — W. E. S. Turner, Wissenschaftliche Grundlagen des Glasschmelzens; Glastechn. Ber. **9**, 151—164 [1931]. — J. T. Howarth u. W. E. S. Turner, The Decomposition of Sodium Carbonate by Heat; J. Soc. Glass Technol. **14**, 394—401 [1930]. — J. T. Howarth u. W. E. S. Turner, Zersetzung des Natriumcarbonats beim Erhitzen; Glastechn. Ber. **9**, 218—221 [1931]. — J. T. Howarth u. W. E. S. Turner, The Reaction between Sodium Carbonate and Silica as Measured by the Decomposition Pressure; J. Soc. Glass Technol. **14**, 402—409 [1930]. — J. T. Howarth u. W. E. S. Turner, Die Reaktion zwischen Natriumcarbonat und Kieselsäure, gemessen durch den Zersetzungsdruck; Glastechn. Ber. **9**, 222—225 [1931]. — G. H. Whiting u. W. E. S. Turner, The Decomposition Pressure and the Rate of Decomposition of Calcium Carbonate; J. Soc. Glass Technol. **14**, 409—424 [1930]. — G. H. Whiting u. W. E. S. Turner, Dissoziationsdruck und -geschwindigkeit des Calciumcarbonats; Glastechn. Ber. **9**, 226—232 [1931]. — J. T. Howarth u. W. E. S. Turner, The Dissociation of Lithium Carbonate and Potassium Carbonate; J. Soc. Glass Technol. **15**, 360—364 [1931]. — W. Maskill, G. H. Whiting u. W. E. S. Turner, The Reaction between Calcium Carbonate and Silica; ebenda **16**, 94—110 [1932]. — J. T. Howarth, W. Maskill u. W. E. S. Turner, The Rate of Reaction between Silica and Sodium Carbonate at Different Temperatures and the Process of Vitrification; ebenda **17**, 25—49 [1933]. — W. E. S. Turner, Recent Studies of the Fundamental Processes Underlying Glassmelting; J. Amer. Ceram. Soc. **17**, 21—25 [1934]. — J. T. Howarth, R. F. R. Sykes u. W. E. S. Turner, A Study of the Fundamental Reactions in the Formation of Soda-Lime-Silica Glasses; J. Soc. Glass Technol. **18**, 290—306 [1934]. — H. F. Krause u. W. Weyl, Untersuchungen über das System  $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{SiO}_2-\text{CO}_2$  (I. Mitt.: Reaktionen im festen Zustand zwischen  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$  und  $\text{SiO}_2$ ); Z. anorg. allg. Chem. **163**, 355—366 [1927]. — E. Kordeš, Reaktionen im festen Gemenge; Glastechn. Ber. **6**, 44—50 [1928/1929]. — J. Kitaigorodski u. N. Ssolomin, Glasbildung unter Anwendung von Natriumsilicat; Glastechn. Ber. **9**, 349—354 [1931]. — U. Linde u. F. H. Zschacke, Über die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit in Glasgemengen von der physikalischen Beschaffenheit und der chemischen Zusammensetzung der Gemengerohstoffe; ebenda **11**, 445—454 [1933]. — H. Jepsen-Marwedel, Bewertung der Homogenität des Gemenges; Glastechn. Ber. **7**, 25—34 [1929/1930]. — G. Keppeler, Möglichkeiten der Gemengeverdichtung; ebenda **7**, 135—143 [1929/1930]. D. R. P. 484 594, Kl. 32a, Gr. 1, v. 16. VI. 1926, D. R. P. 542 970, Kl. 32a, Gr. 1, v. 23. IV. 1930. — F. Hoffmeister, Die Durchführung der Gemengebrikettierung in der Praxis; Glastechn. Ber. **12**, 1—7 [1934]. — W. Friedmann, Möglichkeiten für die Entwicklung von Glasschmelzöfen; ebenda **9**, 556 [1931], s. Abschnitt: Vorsinterung und Brikettierung des Gemenges nach Keppeler. — O. Krause u. W. Thiel, Zur Frage der Struktur einiger aluminiumoxydhaltiger keramischer Farbkörper; Z. anorg. allg. Chem. **203**, 120—128 [1931]. — F. Singer, Farben, keramische; in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 2. Aufl., Bd. IV, 815—838 [1929]. — H. Kohl, Die roten und

gelben Farbkörper in der Keramik; Ber. dtsch. keram. Ges. **16**, 169—194 [1935]. — H. Kohl, Anwendung von Emails und Schmelzfarben in der Glasindustrie; Glastechn. Ber. **14**, 129—137 [1936].

**Keramik.** G. Keppeler, Die Tone im Lichte der Kolloidkunde; Ber. dtsch. keram. Ges. **10**, 133—146 [1929]. — G. Keppeler, Unterscheidungsmerkmale der keramisch wichtigen Tone; ebenda **10**, 501—522 [1929]. — G. Keppeler u. H. Gotthardt, Untersuchungen über Kaoline und Tone; Sprechsaal Keramik, Glas, Email **63**, 1—81 [1930]. — H. Salmang u. J. Kind, Über Beziehungen verschiedener physikalischer, chemischer und technischer Eigenschaften von Tonen; Ber. dtsch. keram. Ges. **15**, 331—357 [1934]. — H. Harkort, Eine rationelle Schnellanalyse; Sprechsaal Keramik, Glas, Email **65**, 705, 723, 759 [1932]. — C. W. Correns, Petrographie der Tone; Naturwiss. **24**, 117—124 [1936]. — G. Nagelschmidt, Röntgenographische Untersuchungen an Tonen; Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. (Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.) **87**, 120—145 [1934]. — K. Endell, U. Hofmann u. D. Wilm, Über die Natur der keramischen Tone; Ber. dtsch. keram. Ges. **14**, 407—438 [1935]. — K. Endell, U. Hofmann, D. Wilm, Überquarz- und glimmerhaltige Tone; Sprechsaal Keramik, Glas, Email **67**, Nr. 20—22, 1—24 [1934]. — U. Hofmann, K. Endell u. D. Wilm, Röntgenographische und kolloidchemische Untersuchungen über Ton; diese Ztschr. **47**, 539 [1934]. — U. Hofmann, K. Endell u. W. Bilke, Die Quellung von Bentonit und seine technische Anwendung; Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **41**, 469—471 [1935]. — R. Schwarz u. W. Klös, Beitrag zur Kenntnis des Kaolins; Z. anorg. allg. Chem. **196**, 213—219 [1931]. — R. Schwarz u. G. Trageser, Zur Kenntnis des Kaolins; Chem. d. Erde **7**, 566—585 [1932]. — O. Koerner, K. Pukall u. H. Salmang, Untersuchungen über die Wasserbindung in der Tonsubstanz; Z. anorg. allg. Chem. **225**, 69—72 [1935]. — R. Schwarz u. G. Trageser, Über die Zusammensetzung der Tonsubstanz; ebenda **227**, 179—183 [1936]. — W. Noll, Hydrothermale Synthese des Kaolins; Tschermarks Min. u. Petrograph. Mitt. **45**, 175—190 [1934]. — W. Noll, Hydrothermalsynthetische Untersuchungen im System  $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ ; Fortschr. Mineral., Kristallogr. Petrogr. **19**, 1—2 [1935]. — W. Noll, Mineralbildung im System  $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ ; N. Jb. Mineral., Geol., Paläont., Beil.-Bd. **70**, Abt. A, 65—115 [1935]. — K. Spangenberg, Unsere Kenntnisse von den Vorgängen beim Brennen von Kaolin; Keram. Rdsch. Kunstkeramik, Feinkeramik, Glas, Email **35**, Nr. 21, 3—32 [1927]. — I. Rhode, Beiträge zur Erkenntnis der physikalisch-chemischen Veränderungen, die beim Brennen im Kaolinkristall eintreten; ebenda **35**, Nr. 21, 33—64 [1927]. — K. Spangenberg, Ergänzungen zu der Arbeit von I. Rhode über die beim Brennen im Kaolinkristall eintretenden physikalisch-chemischen Veränderungen; ebenda **35**, Nr. 21, 65—70 [1927]. — I. Weyer, Der Verlauf der Reaktion von Kaolin und Kalk bei statischer Erhitzung. Ein Beitrag zur Theorie des Zementbrennens und zur Konstitution des Portlandzementklinkers; Dissert. Kiel 1930. — H. Salmang u. A. Rittgen, Die Wärmeausdehnung roher und gebrannter Tone. Untersuchungen mit einem Differentialdilatometer; Sprechsaal .Keramik, Glas, Email **64**, Nr. 24—28, 1—47 [1931]. — H. Insley, R. H. Ewell, Thermal behaviour of the Kaolin minerals; Bur. Standards J. Res. **14**, 615—627 [1935]. — E. Klever u. E. Kordeš, Calorimetrische Untersuchungen an entwässertem Kaolin; Veröffentl. a. d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Silikatforschung in Berlin-Dahlem **3**, 17—22 [1930]. — H. Hirsch u. W. Dawihl, Über die Art der Wasserbindung im Kaolinmolekül; Ber. dtsch. keram. Ges. **14**, 97—105 [1933]. — W. Büssel u. W. Dawihl, Über die Art der Wasserbindung im Kaolinmolekül; ebenda **15**, 459—463 [1934]. — W. Miehr, Zur Konstitutionsänderung der Tone beim Brennen; ebenda **9**, 339—353 [1928]. — L. Navias, Quantitative determination of the development of Mullite in Fired Clays by an X-Ray method; J. Amer. Ceram. Soc. **8**, 296—302 [1935]. — A. B. Peck, Changes in the Constitution and Microstructure of Andalusite, Cyanite, and Sillimanite at High Temperature and their Significance in Industrial Practice; ebenda **8**, 407—429 [1925]. — H. Salmang u. B. Wentz, Die Herstellung von Tridymitsteinen; Ber. dtsch. keram. Ges. **12**, 1—29 [1931]. — P. P. Budnikow, G. W. Kukolew u. I. S. Smeljanski, Zur Frage der Tridymitisation der Quarzite;

Sprechsaal Keramik, Glas, Email **65**, 1—13 [1932]. — *H. Kohl*, Sinterkorund, ein neuer keramischer Werkstoff aus reiner Tonerde; Ber. dtsh. keram. Ges. **13**, 70—84 [1932]. — *E. Albers-Schönberg*, Die Isolierstoffe der Steatitgruppe; Elektrotechn. Z. **54**, 545 [1933]. — *W. Soyck*, Eigentümlichkeiten des dielektrischen Verhaltens rutilhaltiger Kondensator-Baustoffe; VDE-Fachberichte **1935**, 129—132. — *E. Albers-Schönberg*, *W. Soyck* u. *A. Ungewiß*, Ein Fortschritt im Aufbau keramischer Dielektriken; Elektrotechn. Z. **56**, 226 [1935].

**Zement.** *I. W. Cobb*, J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. **29**, 69, 250, 335, 399, 608, 799 [1910]. — *W. Dyckerhoff*, Über den Verlauf der Mineralbildung beim Erhitzen von Gemengen aus Kalk, Kieselsäure und Tonerde; Dissert. Leipzig 1925. — *H. Kühl* u. *H. Lorenz*, Die Kalkbindung durch die Bestandteile des Tones bei fortschreitender Erhitzung von Zementrohmehl; Zement **18**, Nr. 19, 1—22 [1929]. — *H. Kühl* u. *E. L. Meyer*, Magnesiareiche „Portland“-Zemente; Tonind.-Ztg. **58**, Nr. 1, 3, 4 [1934]. — *H. zur Strassen*, Bildungsreaktionen und Phasengleichgewichte magnesiahaltiger Klinker; Zement **25**, 218 [1936]. — *W. Jander* u. *E. Hoffmann*, Reaktionen im festen Zustand bei höheren Temperaturen (11. Mittlg.); Z. anorg. allg. Chem. **218**, 211 [1934]. — *Imm. Weyer*, Der Verlauf der Reaktion von Kaolin und Kalk bei statischer Erhitzung. Ein Beitrag zur Theorie des Zementbrennens und zur Konstitution des Portlandzementklinkers; Dissert. Kiel 1930. — *K. Hild* u. *G. Trömel*, Die Reaktion von Calciumoxyd und Kieselsäure im festen Zustand; Z. anorg. allg. Chem. **215**, 333—344 [1933]. — *R. H. Bogue*, *W. C. Hansen* u. *L. T. Brownmiller*, Studies on the System Calcium Oxide—Alumina—Ferric Oxide; J. Amer. chem. Soc. **50**, 396 [1928]. — *F. M. Lea* u. *T. M. Parker*, The quaternary system  $\text{CaO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2\text{—F}_2\text{O}_3$  in relation to cement technology; Dep. sci. ind. Res., Building Research Technical Paper No. 16,

1935. — *E. T. Carlson*, Der Zerfall des Tricalciumsilicats; Bur. Standards J. Res. **7**, 893—902 [1931]; Rock Products **36**, 52—55 [1931]. — *O. Schwachheim*, Versuche mit schnell und langsam abgekühltem Klinker; Zement **25**, 291 [1936]. — *S. Nagai* u. *R. Naito*, Studies on fundamental synthesis of calcium aluminates and their hydration (I—VIII, Jahrgänge 1929, 1930 und 1931) aus J. Soc. chem. Ind. Japan [Suppl.]. — *S. Nagai*, Studies on Synthesis of Calcium Silicates; I—VII, ebenda, Jahrgänge 1931, 1932, 1933. — *S. Nagai*, Studies on Effects of Various Fluorides on Thermal Synthesis of Calcium Silicates, ebenda **39**, Nr. 4 [1936].

#### Nachtrag.

Die mehrfach angeführten grundlegenden Arbeiten von *J. W. Cobb* tragen den gemeinschaftlichen Titel; „Die Synthesen von Glasurmassen, Glas oder anderen komplexen Silicaten“; J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. **29** [1910]. Sie umfassen die folgenden Einzelabhandlungen:

- I. Die Reaktion zwischen Kalk und Kieselsäureanhydrid, I. c. S. 69—74.
- II. Die Einwirkung von Kalk auf Kieselsäureanhydrid und auf Tonerde, I. c. S. 250—259.
- III. Die Reaktion zwischen festen Oxyden, I. c. S. 335—336.
- IV. Die Einwirkung von Soda auf Kieselsäureanhydrid und auf Tonerde, I. c. S. 399—404.
- V. Die Gemische aus Soda, Kalk, Tonerde und Kieselsäure zu je drei Bestandteilen, I. c. S. 608—614.
- VI. Das Gemisch aus Soda, Kalk, Tonerde und Kieselsäure, I. c. S. 799—802.

Ausführliche Referate im Chem. Ztrbl. **1910**, I, 2142—2144, II, 1098—1099. [A. 118.]

## Analytisch-technische Untersuchungen

### Über einen neuen spektrographischen Nachweis des Fluors.

(Vorläufige Mitteilung)

Von Dr. W. PAUL.

(Eingeg. 14. Oktober 1936.)

Institut für pharmazeutische und angewandte Chemie, Erlangen.

Vergiftungen mit Salzen des Fluorwasserstoffs und Kieselfluorwasserstoffs sind erst seit der Verwendung von Kieselfluornatrium als Konservierungs- und Desinfektionsmittel bekannt geworden; daher wurden diese Salze durch Gesetz dem freien Verkehr entzogen. Heute liegen zahlreiche Angaben über die Wirkung fluorhaltiger Verbindungen auf den tierischen Organismus in der Literatur vor. Mit Hilfe der in der forensischen Chemie verwendeten Ätzprobe können noch etwa 0,05 mg Fluor nachgewiesen werden; Glasätzungen sind aber bei kleinen Fluormengen nur mit dem Vergrößerungsglas einwandfrei zu erkennen und vor dem Richter kein so überzeugendes corpus delicti wie z. B. ein Arsenspiegel.

Ein „objektiverer Fluornachweis“ auf Grund der zahlreichen Bestimmungsverfahren aus der analytischen Praxis (colorimetrische, maßanalytische, fällungsanalytische und gasanalytische Bestimmung, Austreiben des Fluors in Form von  $\text{SiF}_4$  und HF, schließlich auch Beobachtung der Veränderung des Absorptionsspektrums von Methämoglobin durch Fluoride), war in der toxikologisch-chemischen Analyse bisher nicht möglich.

An und für sich könnte man organische Substanzen, Knochen, Zähne oder innere Organteile, nach geeigneter Vorbehandlung auf ihren Gehalt an Fluor direkt prüfen, wenn das Fluor ein geeignetes Emissionsspektrum besäße; es ist aber nicht möglich, die auf Fluor zu prüfende Substanz auf eine Elektrode zu bringen und das Emissionsspektrum des Fluors zu photographieren. Da jedoch das Silicium ein charakteristisches Emissionsspektrum besitzt,

versuchte man, das Fluorid in üblicher Weise in Siliciumtetrafluorid überzuführen, den Gehalt an Silicium spektralanalytisch zu bestimmen und hieraus auf den Gehalt der Substanz an Fluorid zu schließen. Es handelte sich nur darum, die dem Fluor entsprechende Menge Silicium in eine zur Aufnahme des Emissionsspektrums geeignete Form zu bringen.

Versuche mit einer offenen Tellerelektrode aus Kupfer, die in einer Vertiefung einen Tropfen Kalilauge enthielt, in der das Siliciumtetrafluorid hydrolysiert wurde, brachten keine befriedigenden Ergebnisse.

Um Verluste zu vermeiden, muß das Siliciumtetrafluorid in einem geschlossenen Behälter hydrolysiert und dieser ebenfalls mit verfunkt werden. Die Behältersubstanz, in welche das zu verfunkende Silicat eingebettet werden sollte, mußte demnach eine vollkommen homogene Verteilung des Silicats gewährleisten, im Funken selbst beständig sein und ein möglichst linienarmes Spektrum besitzen, um die Linien des Siliciums bequem auffinden zu können. Diese Bedingungen erfüllt Bleioxyd befriedigend. Es greift in geschmolzenem Zustande Silicat sehr leicht an, und bei Gegenwart von etwas Borsäureanhydrid verteilt sich Silicat vollkommen gleichmäßig in der Schmelze, die beim Abkühlen zu einem gelben, homogenen Glas erstarrt. Durch Eintauchen eines an seinem Ende becherförmig profilierten massiven Stabes in eine Bleioxyd-Borsäureanhydrid-Schmelze und rasches Abkühlen des Stabes wurden kleine Becher aus Blei-Bor-Glas hergestellt, ebenso passende Deckel und Einleitungsrohre. Der Deckel