

Eigenschaften, z. B. hohe und konstante Durchschlagsspannung bis zu 300 °C und kleine und nur wenig temperaturabhängige Verlustfaktoren. Bei diesem Verfahren werden die Komponenten getrennt auf das Material gedampft. Die Zusammensetzung hängt vom Verwendungszweck ab, meist sind es Borosilicat-Gläser.

**H. SCHOLZE**, Würzburg: *Der Einbau des Wassers in Gläsern.*

Die Untersuchung der IR-Spektren von binären Alkalisilicat-Gläsern mit 1–30 Mol % Alkalioxyd ergab, daß das Wasser im Glas in zwei Bindungszuständen vorliegt. Der eine Bindungszustand – verhältnismäßig freie OH-Gruppen – gibt sich durch eine Absorptionsbande bei 2,75  $\mu$  zu erkennen, welche sich mit zunehmendem Alkali-Gehalt bis zu 2,95  $\mu$  verschiebt. Dabei nimmt diese Bande an Intensität ab, während gleichzeitig eine Bande bei 3,6  $\mu$  immer stärker wird, die eine sehr starke Wasserstoff-Brückenbindung in diesen Gläsern anzeigt. Hier tritt das Wasserstoff-Ion als Netzwerkbildner von einem einfachgebundenen Sauerstoff-Ion zu einem benachbarten Sauerstoff-Ion auf.

In drei Beiträgen wurde die Diffusion in Gläsern behandelt.

**P. Le Clerk** (Frankreich) bestimmte mit Hilfe von radioaktiven Isotopen die Diffusionskonstanten bei 350 °C für Li-, Na-, K- und Ag-Ionen und fand folgende Werte:  $D_{Li} = 4 \cdot 10^{-7}$  cm<sup>2</sup>/sec;  $D_{Na} = 1,1 \cdot 10^{-10}$  cm<sup>2</sup>/sec;  $D_K = 3 \cdot 10^{-12}$  cm<sup>2</sup>/sec;  $D_{Ag} = 2,5 \cdot 10^{-10}$  cm<sup>2</sup>/sec.

Ebenfalls radioaktive Isotope benutzte **H. H. Blau** (Columbus, USA) zu seinen Messungen in der Nähe des Transformationsbereiches. Aus diesen Versuchen ergab sich, daß bei einer Vergrößerung des Ionenradius des diffundierenden Kations um die Hälfte (Paar Na<sup>+</sup>–K<sup>+</sup>) die Diffusionsgeschwindigkeit nur noch  $1/10$  beträgt. Bleibt der Ionenradius konstant, wird aber die Ladung verdoppelt (Paar Na<sup>+</sup>–Ca<sup>2+</sup>), so sinkt sie auf  $1/100$ .

Von **Y. Haven** und **J. M. Stevels** (Eindhoven, Niederlande) wurde die Theorie der Ionendiffusion im Glas in Anlehnung an die Ionendiffusion in Kristallen weiter ausgebaut. Die Auswertung der bis jetzt vorliegenden Meßergebnisse nach der Einsteinischen Gleichung für die Diffusionskonstante lassen nicht eindeutig unterscheiden, ob die Diffusion über Leerstellen oder Zwischenplätze verläuft; das letztere erscheint etwas wahrscheinlicher.

Mit dem Einfluß von Strahlen auf Gläser beschäftigten sich sechs Beiträge. **T. H. Davies** (Pittsburg, USA) gab einen Überblick über neue Strahlungsuntersuchungen an Gläsern. Die Theorien, die für Kristalle entwickelt worden sind, können nur

teilweise auf das Glas übertragen werden. Während im allgemeinen geringe Verunreinigungen keinen Einfluß auf die Eigenschaften von Gläsern haben, spielen sie in diesem Fall eine wesentliche Rolle. Auch die Herstellungsbedingungen sind für die Empfindlichkeit eines Glases gegen Bestrahlung wichtig. **K. R. Ferguson** (Lemont, USA) beobachtete beim Einwirken von  $\gamma$ -Strahlen auf B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und binäre Alkaliborat-Gläser, teils mit geringen Zusätzen an Nebengruppenelementen, das Auftreten von drei Absorptionsbanden bei 2500, 3000 und 6000 Å, deren genaue Lage und Intensität von der Glaszusammensetzung abhängt. Bei  $\gamma$ -Bestrahlung zeigen nach **N. J. Kreidl** und **J. R. Hensler** (Rochester, USA) Germanat-Gläser ähnliche Erscheinungen wie Silicat-Gläser, nur in viel geringerem Maße. Die Abnahme der Absorption im UV bei geringer Bestrahlungsdosis zeigt, daß einige Sauerstoff-Ionen ein Elektron verlieren. Bei längerer Bestrahlungszeit kehren diese Elektronen wieder an ihre Plätze zurück. Auch durch UV-Bestrahlung genügender Intensität oder durch Röntgenstrahlen verlieren nach **A. Kats** (Eindhoven, Niederlande.) in binären Alkali-Silicat-Gläsern einige Sauerstoff-Ionen ein Elektron. Die dabei durch Elektroneneinfang entstehenden Zentren erzeugen im Bereich von 2000–10000 Å drei Absorptionsbanden bei 3000, 4700 und 6300 Å, deren genaue Lage und Intensität auch hier von der Glaszusammensetzung abhängig ist. Die durch Röntgenbestrahlung von Kieselglas entstehenden drei Absorptionsbanden bei 2150, 3000 und 5500 Å werden durch Zentren hervorgerufen, die durch Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Verunreinigungen bedingt sind. Ein Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-freies Kieselglas zeigte diese Banden nicht. Für alle diese Erscheinungen gibt es mehrere Erklärungen, deren genaue Zuordnung bis jetzt noch nicht einwandfrei möglich ist. Die Bildung von Farbzentren im Glas durch Sonnenbestrahlung kann dagegen eindeutig auf einen Elektronenaustausch zwischen Ionen wechselnder Wertigkeit zurückgeführt werden. **G. E. Rindone** (Pennsylvania) fand bei verschiedenen Gläsern, denen das lichtempfindliche Paar Ce<sup>3+</sup>–As<sup>5+</sup> zugesetzt worden war, daß die kurzen Wellenlängen für den anfänglichen Elektronensprung verantwortlich sind, während die längeren Wellenlängen genügend Energie für die Rückkehr des Elektrons auf seinen ursprünglichen Platz liefern. Dieser Mechanismus wird durch die Glaszusammensetzung stark beeinflusst; je geringer die Sauerstoff-Packung ist, um so mehr tritt der erste Elektronenaustausch ein und wird die Rückkehr des Elektrons verhindert. **E. F. Westrum, jr** (Michigan) bestrahlte Quarz mit Neutronen und fand, daß dadurch die spezifischen Wärmen im Bereich von 5–300 °K zunehmen. Dieser Versuch bestätigte die Hypothese, daß sich bei dieser Behandlung Quarz teilweise in Kieselglas umwandelt. [VB 831]

## Deutsche Keramische Gesellschaft

Wiesbaden, 17. Juni 1956

Aus den Vorträgen:

**F. KLASSE**, Wiesbaden: *Vergleichsverfahren zur Ermittlung der Wärmeleitfähigkeit keramischer Werkstoffe.*

Es wurde eine sehr einfache Bestimmungsmöglichkeit zur Ermittlung der Wärmeleitfähigkeit beschrieben, mit der die  $\lambda$ -Werte von keramischen Werkstoffen bis 1200 °C relativ schnell und einfach bestimmt werden können. Allerdings handelt es sich dabei nicht um eine Absolutmessung, sondern um einen Vergleich zwischen der Wärmeleitfähigkeit eines Testkörpers, dessen  $\lambda$ -Wert bekannt ist, und des zu untersuchenden Prüfkörpers. Als Testmaterial wird Quarzglas oder Porzellan verwendet. Das in den beiden hintereinander geschalteten Körpern auftretende Wärmegefälle wird gemessen. Da die  $\lambda$ -Werte beider Körper sich umgekehrt verhalten wie das in den Körpern auftretende Wärmegefälle, ist die Bestimmung des unbekannten  $\lambda$ -Wertes möglich.

Als Isoliermaterial war bis kurz vor Abschluß der Untersuchungen das gefällte Kieselsäuregel „Erosil“ verwendet worden. Dieses Material läßt in seiner Isolierfähigkeit oberhalb 1000 °C erheblich nach. Seit kurzem sind deshalb bestimmte Magnesiumaluminat benutzte worden, die in den hohen Temperaturbereichen bedeutend bessere Eigenschaften aufweisen.

Die Bestimmungen der  $\lambda$ -Werte verschiedener feuerfester Steine, z. B. von Schamotte-, Silica-, Magnesit- und Chrommagnetsteinen ergeben einen maximalen Fehler von  $\pm 2\%$ .

**H.-E. SCHWIETE**, Aachen: *Über die Thermochemie von Silicaten und Tonmineralien.*

Um den theoretischen Wärmebedarf eines beliebigen Brennprozesses, bezogen auf einen gedanklich exakten Kreisprozeß mit dem Bezugspunkt 25 °C (– 298 °K) zu ermitteln, sind lückenlose und exakte Werte über die energetischen Zusammenhänge bei der Überführung der Rohmischung in die Endprodukte

wichtig. Mit Hilfe lösungskalorimetrischer Untersuchungen wurden die Umwandlungsgrundwerte der Kieselsäure-Modifikationen ineinander neu bestimmt. Die Ergebnisse stimmen in einzelnen Fällen mit aus der Literatur bekannten Werten sehr gut überein, in anderen dagegen zeigen sie große Abweichungen. Die Diskrepanzen werden auf den Reinheitsgrad der Substanzen zurückgeführt.

Mittels eines von **Kröger** und **Ziegler** entwickelten Reaktionskalorimeters wurden die Dehydrationswärmen der wichtigsten Tonmineralien ermittelt. Die Wärmetönungen betragen bei Kaolinit 186,0 cal/g  $\pm 5\%$  (bisher 135 cal/g); Montmorillonit 58,5 cal/g  $\pm 4\%$ ; Illit 43,2 cal/g  $\pm 7\%$ .

Ein Vergleich der Dehydrationswärmen von Natrium- und Calcium-Montmorillonit erbrachte 50 cal/g bzw. 20 cal/g.

Unter Zugrundelegung des neuesten thermochemischen Zahlenmaterials wird gezeigt, wie an Hand einfacher Rechenformeln die Nutzwärme und der Wärmebedarf für die Brennprozesse keramischer Scherben, insbesondere eines Schamotte A-I-Steines errechnet werden können<sup>1)</sup>.

**K. KONOPICKY**, Bonn: *Korngrößenverteilung – Porengrößenverteilung.*

Untersuchungen der Porengrößenverteilung an Silica-Körpern (Typ wachsendes Korn) und Schamotten (Typ schwindendes Bindemittel) bekannter Ausgangskorngröße ergaben:

Die Porengröße ist unabhängig von der Kornverteilung, wenn die Körner  $> 7 \mu$  sind. Unterhalb dieser Grenze ist ein deutliches Absinken des Porendurchmessers mit zunehmendem Feinkorn zu erkennen. Außerdem hängt die Menge der Feinporen auch vom Porenaufbau des Rohstoffes ab.

<sup>1)</sup> Näheres zur Thermochemie dieser Rohstoffe siehe: Ber. dtsh. keram. Ges. 33, 184 [1956] u. Zement-Kalk-Gips 9, 257 [1956].

Die Porengrößenverteilung wird als direkte Charakteristik des Steines bezeichnet, während sich die Kornverteilung ändern kann.

TH. HAASE, Freiberg/Sachsen: *Die Bildsamkeit plastischer keramischer Massen.*

Vortr. betont, daß man in der Keramik richtiger nicht von Plastizität sondern von Bildsamkeit spricht. Die Bildsamkeit  $B$  entspricht physikalisch dem Verhältnis Zerreißfestigkeit ( $\sigma_z$ ) zur Viskosität  $\eta$ ,  $B \sim \frac{\sigma_z}{\eta}$  wobei die Viskosität einen Schwellenwert besitzen muß.

An Hand von Tonzylindern, die im Pfefferkornschen Apparat schnell und langsam deformiert wurden, ist demonstriert worden, daß das Bild von der Bewegung der Masseteilchen bei schnellerer Verformung sich grundsätzlich anders gestaltet als die Fließstruktur bei langsamer Formgebung. Ersteres ähnelt dem Fließbild einer rein viscosen Flüssigkeit — die parallelen Strukturlinien bleiben nach der schnellen Verformung parallel —, während langsame Fließbewegung an das Verhalten spröder Körper erinnert — anfangs parallele Strukturlinien bauchen sich nach der langsamen Verformung aus. Dies wird durch die Verringerung der Viskosität plastischer Massen mit zunehmendem Geschwindigkeitsgefälle bedingt, die mit Hilfe eines eigens für diesen Zweck konstruierten Masseviscosimeters experimentell belegt wird. Die Viskosität als Funktion der Verformungsgeschwindigkeit ergibt eine stark abfallende Hyperbel.

Bei höherer Deformationsgeschwindigkeit nähert sich der Fließvorgang immer mehr dem Zustand des stetigen laminaren Fließens idealer Flüssigkeiten. „Strukturen“, das Kennzeichen der langsamen Fließbewegung, verschwinden bei hoher Geschwindigkeit; d. h. ein Schlagen der Masse führt zu ihrer Homogenisierung.

A. DIETZEL und B. DHEKNE, Würzburg: *Untersuchungen an rehydratisiertem Metakaolin.*

Amberger-Kaolin wurde bei verschiedenen Temperaturen geblüht und der erhaltene Metakaolin hydrothermal unter verschiedenen Bedingungen rehydratisiert. Bei der Rehydratation bildete sich nicht mehr genau dasselbe Ausgangsprodukt Kaolinit zurück, sondern ein Fireclay-Typ. Der rehydratisierte Kaolin ist wesentlich feinkörniger als das Ausgangsmaterial und auch bei gleicher Korngröße erheblich plastischer.

Nach IR-Untersuchungen kehrt das Wasser nach der Rehydratation zum Teil nicht mehr an seinen ursprünglichen Platz zurück, sondern wird anders gebunden. Die Änderungen des  $p_H$ -Wertes bei Zugabe von Natronlauge bzw. Salzsäure zu aus solchem Material hergestellten Schlickern ergab, daß sich sowohl der reine Kaolinit als auch das rehydratisierte Material wie eine zweibasische Säure verhält, wenn man für den Ablauf der Reaktion zwei Tage Zeit läßt. Bei kurzzeitiger Titration verhält er sich wie eine einbasische Säure.

KARL ZIMMERMANN, Höhr-Grenzhausen: *Reduktionsglasuren.*

Kupferrote Glasuren lassen sich mit Hilfe von SiC, besser von Si und Al, in reduzierendem und auch in oxydierendem Brand herstellen. Die Reduktion von  $TiO_2$  in Glasuren führt zu blauen oder blaugeflamten Farbtönen.

Bei verschiedenen Glasuren, die im reduzierenden Brand des Salzofens entstanden sind, auf die also außer der Reduktion auch die bei der Zersetzung von NaCl entstehenden Dämpfe einwirkten, wurde beobachtet, daß ein großer Teil der färbenden Oxyde als Chloride entweichen, und daß bei  $TiO_2$ -haltigen und bei mit  $MnO_2$ -übersättigten Glasuren eine starke Neigung zu Kristallbildungen besteht. [VB 825]

## Verein der Zellstoff- und Papierchemiker und -Ingenieure

Garmisch-Partenkirchen, vom 26.—29. Jnni 1956

Aus den Vorträgen<sup>1)</sup>:

G. JAYME, L. KOHLER und W. HAAS, Darmstadt: *Eigenschaften von Fichten-Sulfatzellstoffen im biologischen Erhaltungszustand.*

Wasserstoffbrücken, die beim Trocknen entstehen, bedingen den Rückgang der Reaktionsfähigkeit und die Minderung des Wasserückhaltevermögens verhornter Zellstoffe. Es wurde der Einfluß der Holztrocknung auf die Zellstoffeigenschaften untersucht. Fichtenholz wurde in walddrischem, in getrocknetem und in getrocknetem und wieder aufgequollenen Zustand nach dem Sulfat-Verfahren aufgeschlossen. Charakteristische Unterschiede im Wasserückhaltevermögen und besonders in den mechanischen Eigenschaften bestätigen, daß schon die Trocknung das Holz irreversibel verändert. So ergab walddrisches Holz Zellstoffe, die im ungemahlene Zustand Weiterreißfestigkeiten von 440 cmg/cm und Falzzahlen von 28000 aufwiesen. Durch die Mahlung sinken diese Werte ab. Zellstoffe aus abgelagertem Holz dagegen besaßen nur eine Weiterreißfestigkeit von 280 cmg/cm. Während der Mahlung verliert Zellstoff aus walddrischem Holz seine besonderen Eigenschaften. Ebenso wirkt die Trocknung schädlich, während die Bleiche die extrem hohen Festigkeitswerte dieser Zellstoffe „im biologischen Erhaltungszustand“ ungeändert läßt. Hervorzuheben ist auch, wie sich die Festigkeiten während der Mahlung entwickeln: Bei den „normalen“ Zellstoffen steigt die Falzzahl während der Mahlung an. Bei Zellstoffen „im biologischen Erhaltungszustand“ fällt die Falzzahl zu Beginn der Mahlung stark ab, um dann erst bei höheren Mahlgraden wieder zu zunehmen. Dies wird darauf zurückgeführt, daß die beim Aufschluß isolierten Mikrofibrillen noch genau so bindungsfreudig wie in nativem Zustand vorliegen.

G. JAYME und G. HUNGER, Darmstadt: *Neue Erkenntnisse durch elektronenoptische Untersuchung von Zellstoffen.*

Wird der Holzverband durch Chemikalien aufgehoben, so können die Zellen und Mikrofibrillen Bewegungen ausführen, die ihnen vorher nicht möglich waren. Wenn die Mikrofibrillen nahe genug aneinanderrücken, bilden sich Wasserstoff-Brücken; sie legen sich zu größeren Strängen zusammen, wodurch die reaktionsfähige Oberfläche verkleinert wird. Diese Verhornung kann durch irgendeinen Reiz, sei er chemisch, mechanisch oder kolloid-chemisch ausgelöst werden. Elektronenmikroskopische Aufnahmen zeigen z. B., daß sich an den Hoftüpfelmembranen getrockneter Zellstoffe Risse und Perforationen ausbilden, während sich gleichzeitig die Fibrillen der Membranen zu Strängen zu-

sammenziehen. Es entsteht so eine netzartige Struktur der Membranen. Auch die Mikrofibrillen sich berührender Fasern reagieren miteinander. Die Fasern haften aneinander und bilden ein Blatt, dessen Festigkeiten von der Anzahl und der Art der Vernetzungsstellen abhängt. Für das Mahlverhalten eines Stoffes ist auch bedeutsam, bis zu welchem Grad Mikrofibrillen in den tieferliegenden Zellschichten miteinander reagiert haben. Elektronenmikroskopische Aufnahmen gemahlener Stoffe zeigen einen deutlichen Unterschied zwischen Sulfit- und Sulfat-Zellstoffen. Von dem Bilde eines unter üblichen Bedingungen gewonnenen Sulfat-Zellstoffs weicht aber das eines Sulfat-Zellstoffs „im biologischen Erhaltungszustand“ deutlich ab. Da dieser nie bis zur Blattbildung getrocknet wurde, also keine starke Verhornung eintrat, zeigt er bei verschiedenen Mahlgraden Bilder, die denen eines Sulfit-Zellstoffs ähneln.

H. SADLER und O. TRANTINA, Wien: *Alkali-Löslichkeit und papiertechnische Eigenschaften von gebleichten Sulfit-Zellstoffen.*

Von den bei drei Temperaturen verschieden lange Zeit gekochten und anschließend mit Natriumchlorit delignifizierten Zellstoffen wurden u. a. die Festigkeitswerte bei einem Mahlgrad von 60 °SR, die Mahldauer bis zu diesem Mahlgrad und die Löslichkeiten in 10- und 18%iger Natronlauge sowie der  $\beta$ -Cellulose-Anteil bestimmt. Überschreitet die Fertigmahltemperatur eine Schwelle bei 125–130 °C, so sinken Mahldauer und Festigkeiten mit länger werdender Fertigmahlzeit wesentlich ab. Nur bei darunter liegenden Temperaturen können Zellstoffe mit leichter Mahlbarkeit und hoher Festigkeit erhalten werden. Dem entspricht die Alkali-Löslichkeit, insbes. der  $\beta$ -Gehalt. Die  $\beta$ -Werte liegen zwischen 1 und 13 %; wenn leichte Mahlbarkeit und hohe Festigkeit zusammentreffen, liegt der  $\beta$ -Wert unter 1,5 %. Zwischen der Differenz der Löslichkeit in 10- und 18%iger Lauge und dem  $\beta$ -Wert mit 10%iger Lauge wurde eine lineare Beziehung gefunden. Die Neigung der Geraden kann als Maß für den  $\beta$ -Wert angenommen werden. Während bei den Kunstfasernstoffen, als Beispiel weit herabgekochter Stoffe, die Neigung der Geraden sehr deutlich ist, kann bei pergamentierfähigen Stoffen die Löslichkeit in 10- und 18%iger Natronlauge gleich sein, was auf das Fehlen der  $\beta$ -Cellulose zurückzuführen ist.

H. DOLMETSCH, Neumünster: *Optische Beobachtungen bei der Auflösung und Fraktionierung der Cellulose.*

Beim Einengen hochverdünnter Lösungen von Cellulose entstehen Fibrillen-ähnliche, perlschnurartige Gebilde, die sich gut im Lichtmikroskop beobachten lassen. Die Länge der Ketten entspricht direkt der Viskosität der Lösungen, aus der sie

<sup>1)</sup> Weitere Vortragsreferate zu vorwiegend technischen Themen erscheinen in der Chemie-Ingenieur-Technik.