

ÜBER SILIKATISCHE FESTKÖRPERREAKTIONEN

I. Das Gebiet der Festkörperreaktionen ist im Vergleich zu anderen Disziplinen — wie z. B. der klassischen Chemie und Physik — ein sehr junges Kind der Wissenschaften.

Die wichtigsten Gründe dafür scheinen mir die folgenden zu sein:

1. Die relativ späte Erforschung des Aufbaus fester Körper und der Zusammenhänge zwischen Struktur und Eigenschaften der kristallinen Materialien;

2. die experimentellen Schwierigkeiten, die sich bei der Verfolgung des Reaktionsablaufs zwischen festen Phasen ergeben und die eine weitgehende Abkehr von rein chemischen und eine Hinwendung zu modernen physikalischen Methoden erforderlich machen und nicht zuletzt;

3. das jahrhundertlang als gültig angesehene und fast zum Dogma erhobene, dem Aristoteles zugeschriebene Wort: « Corpora non agunt nisi fluida ».

Gerade die Autorität des Aristoteles scheint sich hier bei der Entwicklung eines neuen Zweiges der Wissenschaft sehr verhängnisvoll ausgewirkt zu haben; so dass Autoren wie z. B. COBB noch 1910 bei der Deutung von Reaktionen zwischen CaCO_3 , CaSO_4 und SiO_2 Zuflucht zu gewagten Hypothesen nahmen und die Existenz eines « quasi dampfförmigen Filmes » um die Reaktionspartner postulierten. Man hat dabei übersehen, dass die ursprüngliche Fassung des Ausspruches offensichtlich wesentlich milder ist und dem Sinne nach lautet, dass es *vor allem* die flüssigen Stoffe sind, die miteinander reagieren.

Umso grösser ist das Verdienst der Forscher, die von der ersten Arbeit von HÜTTIG im Jahre 1912 an trotz aller Widerstände zunächst sich mit der Phänomenologie und der Systematik von Festkörperreaktionen befassten; neben HÜTTIG seien hier TAMMANN und FRICKE genannt; zu ihnen stiessen nach dem LAUÈ schen Experiment von 1912 und der damit ermöglichten Erforschung der Kristallstrukturen die

Vertreter der physikalisch-kristallographischen Richtung und schliesslich jene Forscher, die mit ihren Arbeiten so entscheidend zu den wichtigsten Fragen des Realbaues der Kristalle beigetragen haben, wie VOLMER, STRANSKI, FRENKEL, WAGNER, SCHOTTKY und JOST.

II. Grundlagen und Voraussetzungen.

Befasst man sich zunächst einmal mit der Frage nach den Grundlagen der Festkörperreaktionen, so ist es wichtig, von den Reaktionspartnern den Aufbau und den Bindungsmechanismus zu kennen. Dies ist einmal für deren Stabilität und zum anderen für gewisse Eigenschaften, wie z. B. die Gitterdiffusion, von besonderer Bedeutung.

Der Wissenschaftszweig, der uns über diese Fragen Auskunft gibt, ist die Kristallographie, insbesondere die Kristallechemie und die Kristallphysik. Man ist heute in der glücklichen Lage, eine wohlfundierte Systematik der Kristallstrukturen zu besitzen, die in den wesentlichen Zügen die Erkennung der Zusammenhänge zwischen Aufbau und Eigenschaften der kristallinen Körper ermöglicht. In gleicher Weise ist es möglich, die wichtigsten Kristalle hinsichtlich ihres Bindungsmechanismus zu klassifizieren, wobei man heute in zunehmendem Masse erkannt hat, dass die Verbreitung der Strukturen mit Mischbindungen weit grösser ist als die derjenigen, die — *cum grano salis* — nur eine Bindungsart aufweisen. Besonders übersichtlich erscheint mir die von JONES gegebene Darstellung in Form des Bindungstetraeders, dessen Eckpunkte den heteropolaren, den homöopolaren, den metallischen und den van der Waals — Typ repräsentieren.

Betrachtet man im Hinblick auf die Reaktionen zwischen festen Körpern weniger das « Wie », d.h. den Mechanismus, sondern vielmehr das « Warum », d.h. die Voraussetzungen, so sind zunächst zwei Gründe anzuführen:

1. dass es keine natürlichen idealen Kristallgitter gibt und
2. dass in einem kristallinen Material Partikel vorliegen, die durch Grenzflächen voneinander getrennt sind. Unter Grenzflächen wollen wir dabei Korngrenzen und auch Oberflächen verstehen.

Obwohl der Mechanismus sehr vieler Festkörperreaktionen noch nicht geklärt oder noch umstritten ist, so sind doch die verbreiteten Erscheinungen der Platzwechselforgänge — wie Diffusion und Wan-

derung von Ionen oder Elektronen in Ionenkristallen — gut bekannt. Die Triebkräfte für solche Phänomene sind die gleichen wie bei anderen Reaktionen, nämlich thermodynamische Potentialdifferenzen, deren Ausgleich das System durch eine Annäherung an das thermodynamische Gleichgewicht anstrebt. Ein solcher Ausgleich kann, wie erwähnt, durch

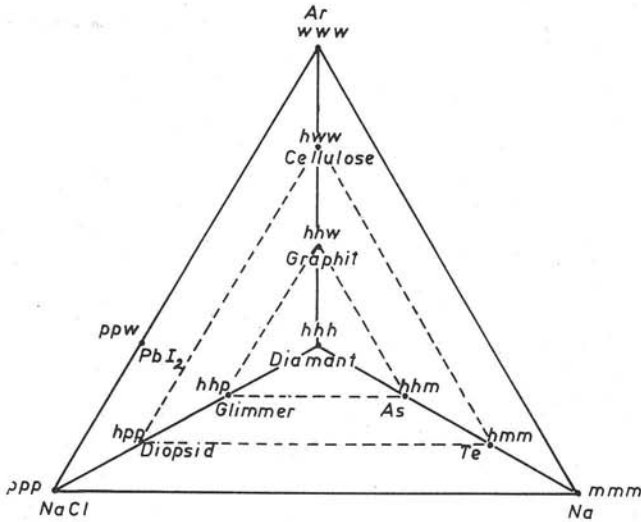


Abb. 1: Bindungstetraeder

(*p* = heteropolar, *h* = homöopolar, *m* = metallisch, *w* = Van der Waals)

Diffusionserscheinungen — und zwar Gitterdiffusion oder Grenzflächendiffusion — erreicht werden, wobei letztere in Korngrenzen- und Oberflächendiffusion zu unterteilen ist.

Zur Untersuchung der Gründe für solche thermodynamischen Potentialunterschiede wenden wir uns zunächst den:

Grenzflächen zu. (Bild 2)

Während im Innern eines Kristalles jeder Gitterbaustein in regelmässiger Weise von Nachbarn umgeben ist und seine Bindungen nach allen Richtungen hin abgesättigt sind, ist z. B. bei einem oktaedrisch koordinierten Atom A an der Oberfläche eines Kristalles eine Bindung

nicht beansprucht. Die Koordinationsformel $A(A_6)$ würde dementsprechend in diesem Falle $A(A_5)$ lauten bzw. genauer, da eine Bindungsrichtung asymmetrisch in Anspruch genommen ist, $A(A_4)A$. Wegen der Instabilität einer solchen Konfiguration besitzen solche Oberflächen-Atome eine grössere freie Energie als die Atome im Innern, d. h. das

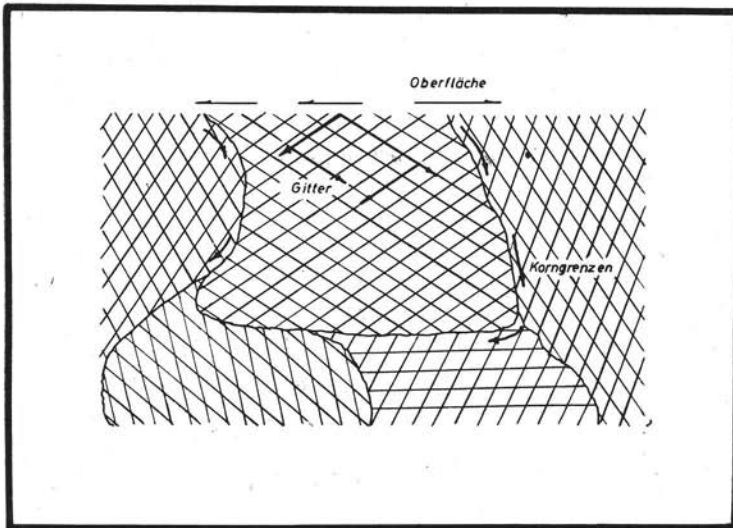


Abb. 2: Schema der Diffusionsvorgänge ⁽¹⁾.

⁽¹⁾ J. A. Hedvall: Einf. i. d. Festkörperchemie, Braunschweig 1952.

System befindet sich im Ungleichgewicht und strebt durch eine Reaktion einen Zustand minimaler freier Energie an. (Bild 3).

Eine solche Reaktion kann die Adsorption eines Atoms aus einer benachbarten Gasphase sein. Ferner ist es möglich, dass der fehlende Baustein derselben Phase angehört und durch Verschmelzung mit einem weiteren Korn desselben Materials geliefert wird. Man bezeichnet dies dann als Frittung. Schliesslich ist es möglich, dass Teilchen verschiedenen Chemismus' zusammenwachsen, ein Vorgang, den man als Sinterung bezeichnet. Letztere Reaktion ist vor allem bei den Prozessen der Keramik und feuerfesten Baustoffe sehr verbreitet.

Eine weitere Möglichkeit zur Herabsetzung der freien Energie einer Oberfläche besteht in der Abschirmung, dem sog. «screening» der Oberflächenionen, wie besonders WEYL in seinen Arbeiten gezeigt hat. Diese Abschirmung wird entweder durch die Polarisation der Ionen an der Oberfläche erzielt oder aber durch eine Verschiebung der Oberflächen-Kationen nach innen und der Anionen nach aussen, so dass

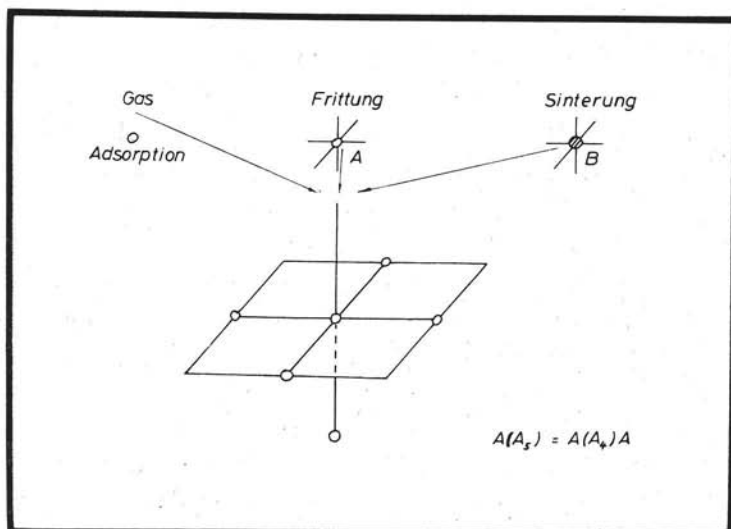


Abb. 3: Absättigung eines Oberflächenatoms durch Adsorption, Frittung oder Sinterung.

die Elektronenhüllen der letzteren praktisch die Oberfläche repräsentieren.

Schliesslich muss — und das steht in Zusammenhang mit der Frage der Baufehler — ja auch die Oberfläche eines Kristalles als Störstelle aufgefasst werden, die einen Einfluss auf den Aufbau der angrenzenden Bereiche hat. Diese Beeinflussung, die z. B. bei Ionenkristallen Abstandskontraktionen zur Folge hat, wird von besonderer Bedeutung sein, wenn die Kristallgrösse sehr klein und mit den gestörten Bereichen vergleichbar wird.

Es lässt sich nun nicht ohne weiteres voraussagen, welche der gegebenen Möglichkeiten sich der Kristall zur Herabsetzung seiner

freien Energie auswählt. Einige Faktoren, von denen der vom Kristall einzuschlagende Weg abhängt, sind die Gitterenergie, die Temperatur, das Verhältnis von Kationen zu Anionen in der Oberfläche und die Ionengröße.

Die vorhin erwähnte Bedeutung der Gitterstörungen für den Ablauf von Festkörperreaktionen hat ebenfalls ihren Grund in der durch sie hervorgerufenen Zunahme der freien Energie. Wenden wir uns zunächst den reversiblen Fehlern zu, d. h. den durch Fehlbesetzungen der Gitterpunkte bedingten Störungen.

In einem Kristallgitter kann bei höheren Temperaturen ein Teil der Gitterplätze unbesetzt sein, z. T. können Atome sich auf Zwischen-gitterplätzen befinden, wobei beide Fälle gemeinsam oder auch getrennt von einander auftreten. Das Zustandekommen dieser Fehler kann durch Diffusion vom Kristallinnern an die Oberfläche oder umgekehrt erklärt werden. Die Grundlagen der reversiblen Kristallfehler sind heute weitgehend erforscht und theoretisch untermauert. Die praktische Anwendung dieser Erkenntnisse findet man in der Herstellung von Transistoren, Halbleitern usw.

Von nicht geringerer Bedeutung, jedoch weit weniger bekannt und erforscht, sind demgegenüber die irreversiblen Kristallfehler. Ihnen muss heute — besonders auch bei der Betrachtung der Reaktionsfähigkeit von Silikaten — besondere Aufmerksamkeit gewidmet werden. Es gehören hierher kristallographische Transformationen, Einbau von Fremdstoffen, Einflüsse durch mechanische Einwirkungen, Beeinflussung des Kristallwachstums u. a., d. h. Erscheinungen, die so mannigfaltig und komplex sind, dass man sie allgemein kinetisch als Zwischen- oder thermodynamisch als aktive Zustände bezeichnet.

Beispiele.

Nachdem wir kurz die Voraussetzungen für Festkörperreaktionen erläutert haben, sei nun auf einige Untersuchungen — besonders bei Silikaten — näher eingegangen, die den Ablauf der Reaktionen demonstrieren sollen.

Betrachten wir zunächst das Einstoffsystem SiO_2 , so bietet dieses besonders instruktive Beispiele für den Einfluss der Oberfläche. Die

Phasentransformation Quarz \rightarrow Cristobalit beginnt, wie das Bild 4 zeigt, an der Korngrenze, die hier eine deutlich sichtbare Zone von Cristobalit aufweist, während der Kern noch aus nicht umgewandeltem Quarz besteht. Es handelt sich um Bergkristallkörner des Durchmessers 5μ , die Reaktionstemperatur betrug 1500°C . Der Verlauf der

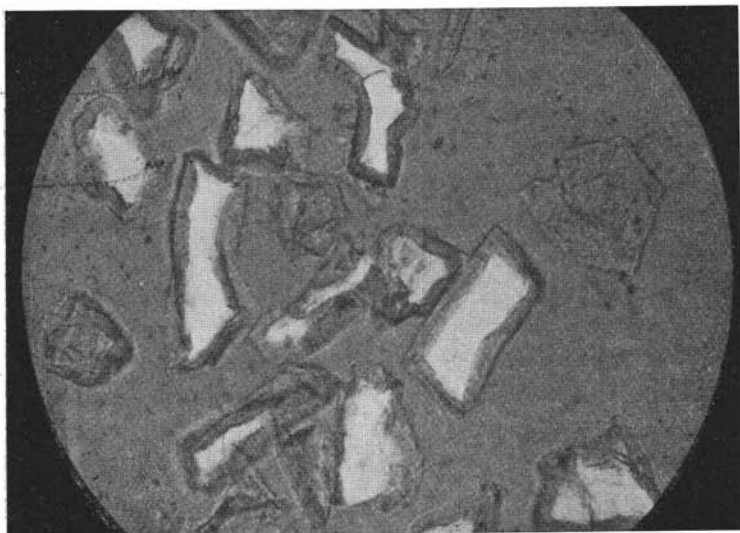


Abb. 4: Mikroaufnahme von angeschliffenen Quarzkörnern ($< 5 \mu$), die an der Oberfläche z. T. in Cristobalit umgewandelt sind (*).

(*) J. Balden u. H. E. Schwiete, z. Z. im Druck.

Umwandlung kann hier besonders gut röntgenographisch verfolgt werden. So zeigen die folgenden Diagramme deutlich die Quarzabnahme und die Cristobalitzunahme in Abhängigkeit von der Zeit bei 1500°C . Dabei fällt auf, dass zu Beginn der Reaktion eine starke Untergrunderhöhung zu beobachten ist, die -- nach Einkristalluntersuchungen von Flörke— auf die Ausbidung eines eindimensional fehlgeordneten Cristobalits zurückzuführen ist, der jedoch mit steigender Temperatur einem Zustand grösserer Ordnung zustrebt. Diese Beobachtung hat auch praktische Konsequenzen, da das zunächst entstehende fehlgeord-

nete Produkt relativ instabil ist und z. B. in Silikasteinen eine geringere Resistenz gegenüber dem Angriff von Schlacken aufweist. Gerade bei diesem feuerfesten Material, bei dem während des Herstellungsprozesses eine möglichst gute und vollkommene Umwandlung des Quarzes angestrebt wird, um spätere Volumeneffekte zu vermeiden, ist die

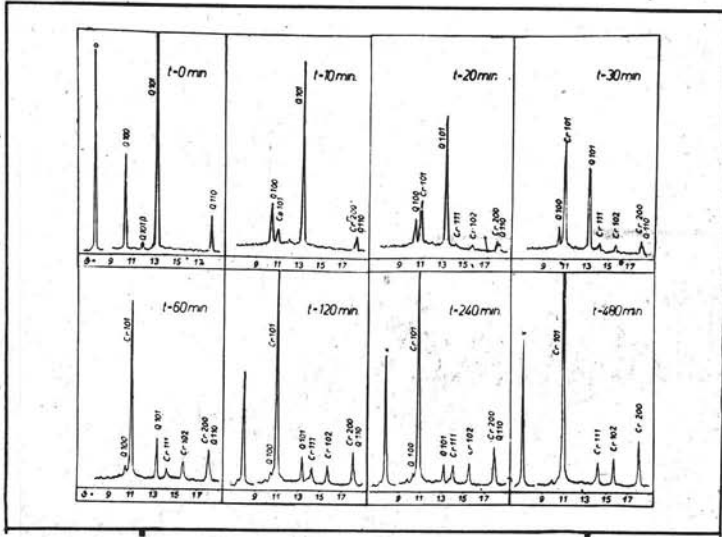


Abb. 5: Röntgenographische Verfolgung der Quarz-Cristobalit - Umwandlung in Abhängigkeit von der Zeit (Temperatur: 1500°C., Korngrösse: $< 5 \mu$)^(*).

(*) H. E. Schwiete u. H. Stollenwerk: Arch. Eisenhüttenwes. 28 (1957) 28.

Korngrösse des Ausgangsmaterials von grosser Bedeutung. Die Bilder 6 a, 6 b zeigen die Umwandlung von Bergkristall verschiedener Korngrössen in Abhängigkeit von der Zeit sowie die von Findlingsquarzit (tertiärem Quarzit). Bei letzterem handelt es sich um eine Material mit erheblichen Mengen an Verunreinigungen. Seine wesentlich bessere Umwandlung ist nicht nur auf die durch Mineralisatoren und Flussmittel bedingte Bildung von Eutektika zurückzuführen, sondern auf eine ebenfalls durch sie verursachte Erhöhung der reversiblen Fehlordnung, die ja eine Herabsetzung der Stabilität zur Folge hat. Unterwirft man nun die Fraktionen einem Mahlprozess, so zeigen die

-chemischen Analysen der einzelnen Fraktionen (Tabelle I), dass sich die Verunreinigungen in den kleinen Korngrössenklassen anreichern. Die beobachtete Erniedrigung der Schmelz- bzw. Segerkegelfallpunkte ist hier zwar auf die Bildung niedrigschmalzender Eutektika zurückzuführen, die erhöhte Umwandlungsbereitschaft jedoch in erster Linie auf die grössere Oberfläche, Einbau von Fremdstoffen und evtl.

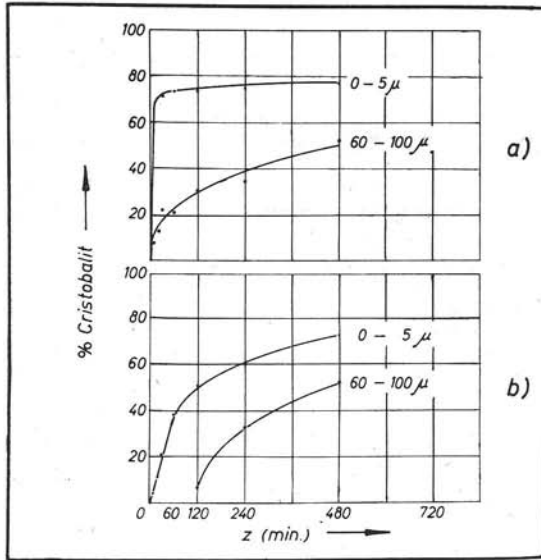


Abb. 6: Umwandlung von Findlingsquarzit (a) und Bergkristall (b) ($< 5 \mu$; $T = 1500^{\circ}\text{C}$) (3).

-auch auf die Schaffung aktiver Zustände durch die mechanische Beanspruchung. Aehnliche Beobachtungen bezüglich des Einflusses von Fremdatomen konnten wir bei der Untersuchung fester Lösungen von Fe_2O_3 , TiO_2 , Cr_2O_3 und Al_2O_3 im Mullit ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) machen. Die Instabilität solcher Einlagerungsmischkristalle erwies sich besonders beim Studium ihres Verhaltens gegenüber technischen Gläsern. Es zeigte sich sehr deutlich, wie auch die Tabelle II demonstriert, dass Mullit der Idealzusammensetzung gegenüber dem Glasangriff bei 1250°C die grösste Widerstandshähigkeit aufweist. Diese Feststellung ist für die Herstellung von Schamottewannensteinen für das Glas-schmelzen von Bedeutung.

Im gleichen System $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ sind die Umwandlungen der Phasen der Zusammensetzung $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (Sillimanit, Andalusit, Disthen) besonders für die Feuerfesttechnik wichtige Festkörperreaktionen. Hier sei nur hinsichtlich der Untersuchungsmethodik darauf hingewiesen, dass die Ultrarotabsorptionseffekte, die kürzlich von TARTE und uns studiert wurden, eine gute Verfolgung des Reaktionsablaufs ermöglichen. Wie der Vergleich der Diagramme im nächsten Bild

	1) Bergkristall					2) Findlingsquarzit					3) Felsquarzit						
	Anie-ferung	0-5	5-20	20-60	60-100	Anie-ferung	0-5	5-10	10-20	20-60	60-100	Anie-ferung	0-5	5-10	10-20	20-60	60-100
Glühvert.	0,14	1,00	0,62	0,16	0,12	0,51	1,35	0,90	0,44	0,32	0,21	0,56	3,33	1,92	0,93	0,37	0,34
SiO_2	99,93	98,85	99,10	99,89	99,94	98,15	94,59	96,65	98,07	98,64	99,14	96,24	85,99	93,38	97,05	98,72	98,33
Al_2O_3	-	0,05	0,05	0,03	0,02	0,48	0,72	0,43	0,34	0,26	0,05	2,15	6,14	3,43	1,33	0,59	0,82
TiO_2	-	Sp	Sp	Sp	0,025	0,53	1,64	0,93	0,63	0,38	0,34	0,26	0,29	0,24	0,22	0,17	0,14
Fe_2O_3	-	0,10	0,20	0,03	0,025	0,19	1,00	0,74	0,34	0,26	0,19	0,31	0,61	0,39	0,19	0,11	0,17
CaO	Sp	0,03	Sp	Sp	Sp	0,18	0,57	0,32	0,17	0,10	0,03	0,04	0,03	0,025	0,025	0,02	0,02
MgO	Sp	0,03	0,025	0,01	Sp	0,17	0,07	0,06	0,08	0,07	0,05	0,18	0,27	0,15	0,07	0,035	0,035
Na_2O	Sp	Sp	Sp	Sp	Sp	0,02	0,03	0,03	0,02	0,01	Sp	0,015	0,025	0,013	Sp	Sp	0,01
H_2O	-	Sp	Sp	Sp	Sp	0,02	0,11	0,07	0,04	0,02	0,01	0,56	2,14	1,01	0,34	0,15	0,26
Summe der Fremdoxide	Sp	0,21	0,275	0,07	0,07	1,59	4,14	2,58	1,62	1,10	0,67	3,95	11,685	5,256	2,175	1,075	1,655
Schmelzpt. in SK (°C)	> 36	34/35	34/35	35	35/36	34/35	31	31/32	34	34/35	35	34/35	20	28	30/31	34/35	34/35
	> 1790	(1760)	(1780)	(1770)	(1780)	(1760)	(1690)	(1700)	(1750)	(1760)	(1770)	(1760)	(1530)	(1630)	(1680)	(1760)	(1760)

Tab. 1: Chemische Analysen verschiedener Fraktionen von SiO_2 -Rohstoffen (3).

zeigt, kann zunächst qualitativ die Diffusität der Mulliteffekte durch eine Fehlordnung bei der Umwandlung des Sillimanitgitters in das relativ ähnliche des Mullits gedeutet werden.

Analoge Erscheinungen, die ebenfalls darauf hindeuten, dass die Ultrarotabsorption sehr empfindlich auf Gitterstörungen anspricht, wurden von LAVES und HAFNER im Hinblick auf die Al/Si-Verteilung in Feldspäten gemacht.

Welchen Einfluss eine mechanische Aktivierung auf den Ablauf von Festkörperreaktionen haben kann, geht aus folgendem hervor: Es wurde in einem Stahlwerk seit langem beobachtet, dass Dolomitherde, die durch sehr intensives Stampfen hergestellt wurden, eine grosse

Festigkeit und Haltbarkeit aufweisen. Die Feststellung konnte von NAESER und SCHOLZ nach experimentellen Untersuchungen dadurch erklärt werden, dass Dolomitpulver bei wesentlich tieferen Temperaturen sintern, wenn sie vorher bei Raumtemperatur mehrmals gepresst und gewalzt werden. Aus dem folgenden Bild, das die Beziehung

Mullit- zus	Glaszus.%					Reaktionsdauer					
	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	4 Stdn.		16 Stdn.		68 Stdn.	
						Mull. zerst %	Kor. entst %	Mull. zerst %	Kor. entst %	Mull. zerst %	Kor. entst %
3:2	23,9				76,1	22		23		38	5
	33,0				67,0	54					
		38,6			61,4	8	— ^{*)}				
	15,0		15,0		70,0	26	5				
2:1	15,0		15,0		64,0	44					
	23,9				76,1	52	22	54	20		
	33,0				67,0	77	37	94	45		
		38,6			61,4	71	37	78	44		
3:2 +1,5 Tl. BeO	15,0		15,0		70,0	48	21	60	26		
	15,0		15,0	6,0	64,0	62	24	61	32		
	23,9				76,1	32	3	36	6	36	6
	33,0				67,0	77	28			77	28
3:2 +1 Tl. TiO ₂ +3,5 Tl. Fe ₂ O ₃	15,0		15,0		70,0	31	12				
	15,0		15,0	6,0	64,0	44	14				
	23,9				76,1	46	16				
	33,0				67,0	100	29				
		38,6			61,4	100	35				
	15,0		15,0		70,0	42	15				
	15,0		15,0	6,0	64,0	42	13				

*) Leucitbildung

Tab. 2: Zersetzung von Mulliten verschiedener Zusammensetzung durch techn. Glasschmelzen (*).

(*) H. Müller - Hesse u. H. E. Schwiete: Glastechn. Ber. 32 (1959) 96.

s. a. G. Gelsdorf, H. Müller - Hesse u. H. E. Schwiete: Arch. Eisenhüttenwes. 29 (1958) 513.

zwischen der Sintertemperatur und der Festigkeit wiedergibt, ist zu erkennen, dass die Sintertemperatur durch diese mechanische Aktivierung um 100-150°, herabgesetzt wird. Ganz ähnliche Ergebnisse lieferten die im Bild 9 gezeigten Versuche mit Quarzmehl < 60 μ.

Die bekannte Erscheinung, dass Tonmineralien durch mechanische Einwirkung reaktionsfähiger werden, muss durch ein Zusammenwirken von Zunahme der Oberfläche und der Gitterstörungen erklärt werden. So werden z. B. bei der Mahlung von Kaolinit Verschiebungen der einzelnen Schichtpakete der Struktur, zwischen denen ja relativ geringe

Bindungskräfte wirksam sind, verursacht, die einen Uebergang zu dem als Fireclay bekannten Strukturzustand bewirken. Mit Hilfe der Differentialthermoanalyse kann dieser Uebergang in Abhängigkeit von der Dauer der Mahleinwirkung an einer Verschiebung und einem Diffuserwerden der endothermen Effekte verfolgt werden, die der Entfernung

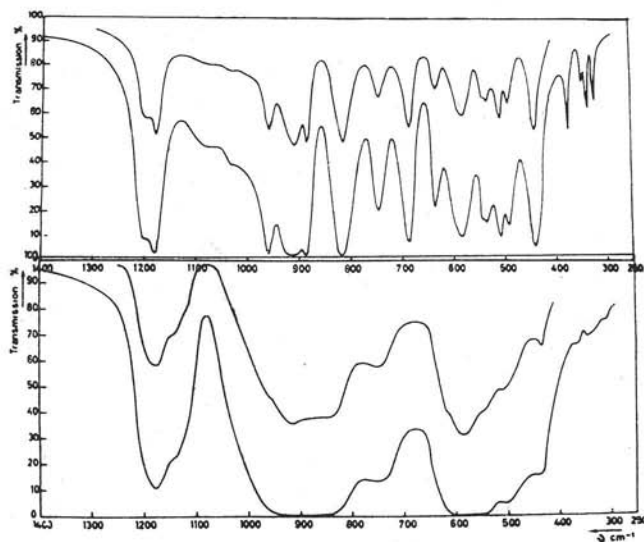


Abb. 7: Infrarotspektrogramme von Sillimanit (oben) und Mullit (unten) ⁽⁵⁾.

⁽⁵⁾ P. Tarte: Silic. Ind. 1959, H. 1, S. 7.

H. Müller-Hesse: Fortschr. Min., im Druck.

der strukturellen OH-Gruppen des Gitters entsprechen. Im Zusammenhang damit ändern sich auch andere Eigenschaften, wie z. B. das Kationenaustauschvermögen und die Plastizität. (Bild 10).

Die Reaktionen im festen Zustand zwischen CaO und SiO₂ sind sehr eingehend untersucht worden; es seien hier die Arbeiten von DYCKERHOFF, WEYER, NAGAI, JANDER u. HOFMANN sowie HILD u. TRÖMEL zitiert.

Als allgemeine Ergebnisse stellten sich die folgenden heraus:

1) Bei der Vereinigung von CaO und SiO₂ bei 1000-1200°C bildet sich als Primärprodukt die α' -Form des Ca₂SiO₄.

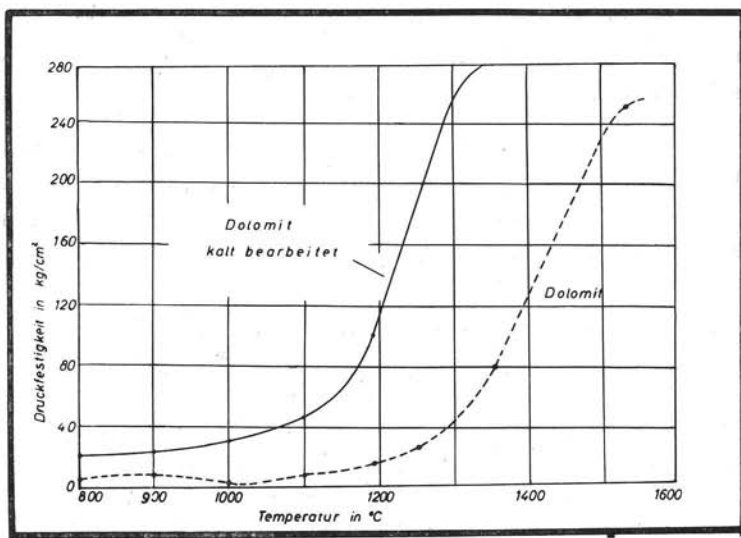


Abb. 8: Druckfestigkeiten von unbehandeltem und kaltbearbeitetem Dolomit (°).

(°) G. Naeser u. W. Scholz: Koll. Z. 156 (1958) 3.

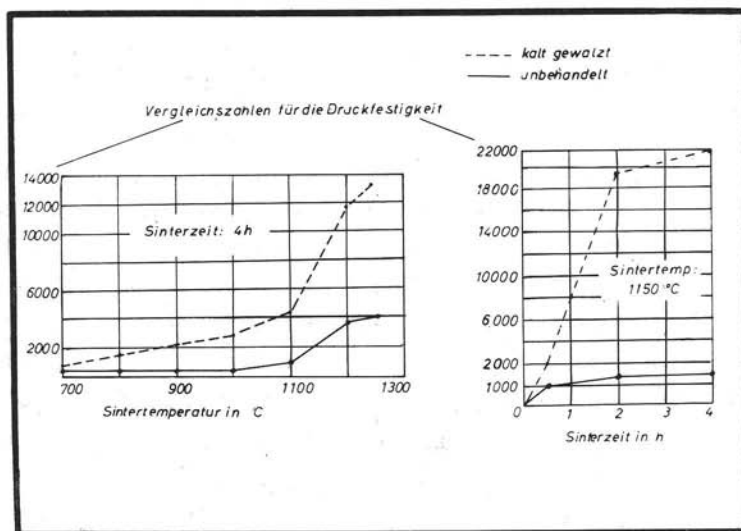


Abb. 9: Vergleichszahlen für die Druckfestigkeit von unbehandeltem und kaltgewalztem Quarzpulver (°).

2. Bei einem Mischungsverhältnis der Ausgangsstoffe von 1 : 1 nimmt das primär gebildete Orthosilikat — wie des Bild 11 zeigt, im Laufe der Reaktion zugunsten des Metasilikates, des Wollastonits, ab.

3) In Gegenwart von Wasserdampf ist die Orthosilikatbildung von untergeordneter Bedeutung (Bild 12); dagegen tritt wesentlich mehr $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ auf, das nach längerer Reaktionszeit zugunsten der Wollastonitbildung abnimmt.

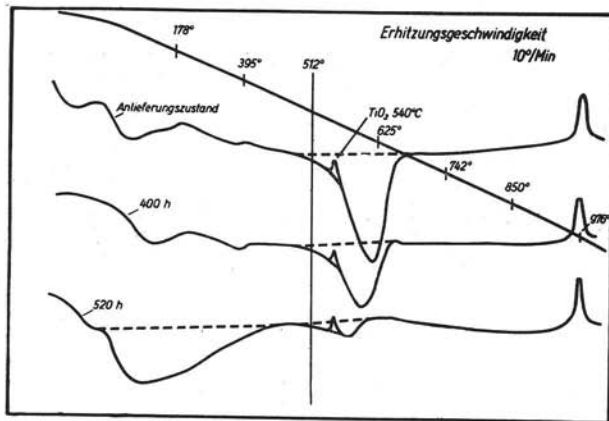


Abb. 10: DTA-Kurven von Kaolinit (Niedertiefenbach); oben: unbehandelt; Mitte: 400^h gemahlen; unten: 520^h gemahlen.

Im Bild 13 ist ein auf Grund dieser Feststellungen von JANDER vorgeschlagenes Reaktionsbild wiedergegeben. Zunächst bildet sich an der Berührungsfläche $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ eine dünne Schicht von Orthosilikat; durch diese Schicht soll weiteres CaO (d. h. Ca^{++} - Ionen) diffundieren und zusätzlich eine Orthosilikatbildung bewirken (1). Diese Diffusion soll unterhalb 1300°C schnell erfolgen so dass sich an den Berührungsstellen nur in sehr geringen Mengen die höherbasische Verbindung $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ bzw. die niedrigerbasische Verbindung $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ bilden kann (2).

Ist die Nachlieferung von CaO nicht mehr genügend gross - z. B. bei grösseren Orthosilikat - Schichtdicken, so tritt an der Grenze $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 - \text{SiO}_2$ ein Mangel an freiem Kalk auf, wodurch die Bildung

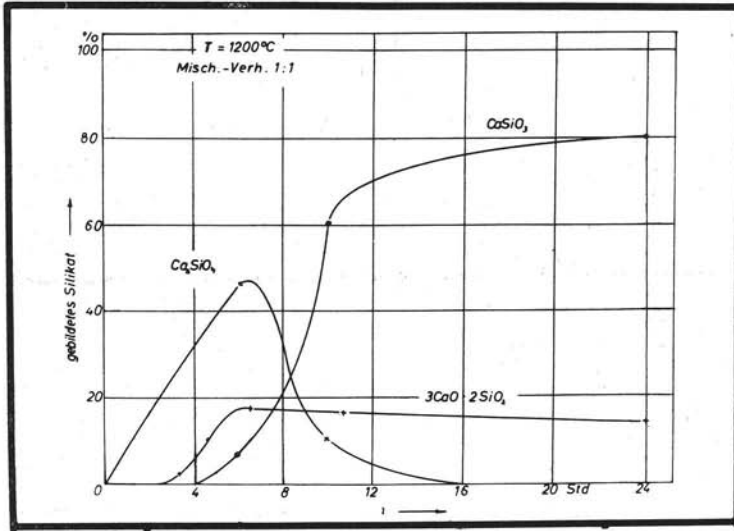


Abb. 11: Reaktion von CaO und SiO₂ bei 1200°C (?).

(?) W. Jander u. E. Hoffmann: Z. anorg. allg. Chem. 218 (1934) 211.

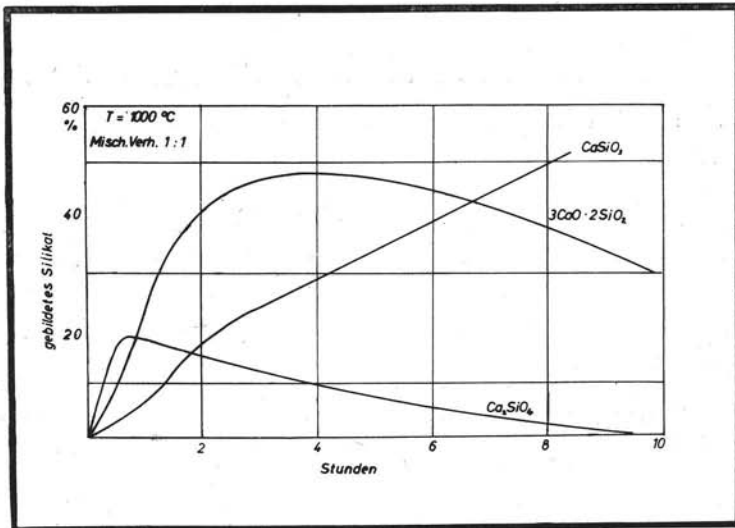


Abb. 12: Reaktion von CaO und SiO₂ bei 1000° in Gegenwart von H₂O-Dampf (?).

von $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ und CaSiO_3 gefördert wird (3). Ist der gesamte freie Kalk verbraucht, so tritt ein Abwandern des CaO aus dem Orthosilikat unter Zunahme des Wollastonits ein (4).

Wenn auch durch neuere Arbeiten von DE KEYSER zwar dieser Reaktionsablauf bestätigt wird, so darf man doch nicht darüber hinwegsehen, dass bis heute über den Mechanismus der Reaktion noch keine

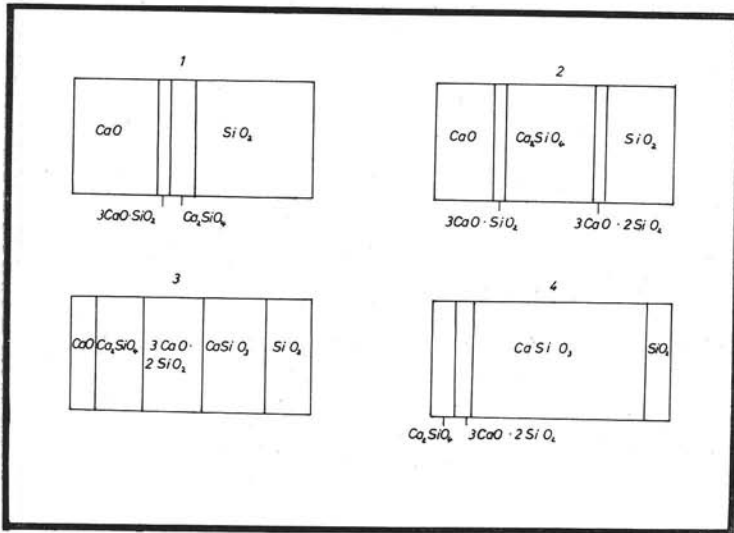


Abb. 13: Schema des Reaktionsverlaufs zwischen CaO und SiO_2 n. Jander.

Aussagen möglich sind. Ansätze zu einer theoretischen Untermauerung sind vorhanden; so versucht JANDER, die leichte Bildung der Orthosilikate dadurch zu erklären, dass er die Kettenstruktur der Metasilikate für reaktionskinetisch ungünstig hält; JAGITSCH kommt auf Grund von Emanationsmessungen an mit radioaktivem Thorium versetzter, gefällter Kieselsäure zu dem Schluss, dass die Silikatbildung in zwei Abschnitten erfolgt, nämlich einmal durch eine Oberflächenreaktion, zum anderen durch einen Transport von CaO -Molekülen entlang der Korngrenzen des bereits gebildeten Silikates.

In diesem Zusammenhang seien weiterhin erwähnt die bekannten Arbeiten von JANDER und WUHRER über die Bildung von Magnesium-

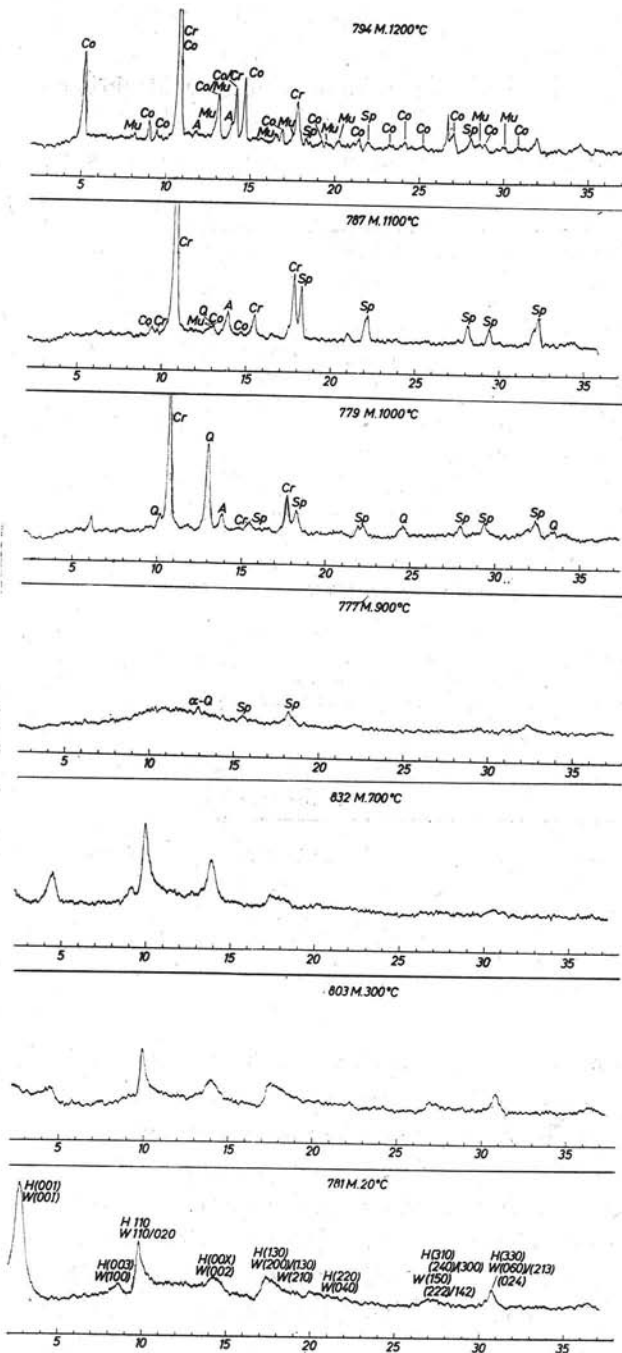


Abb. 14: Brennstufen des Montmorillonits von Moosburg (Röntgen diagramme ⁽⁸⁾).

(unten: Indizierung nach Hofmann (H) bzw. Winkler (W)).

Abk.: Q = Quarz
 Cr = Cristobalit
 Sp = Spinell
 A = Anorthit
 Co = Cordierit
 Mu = Mullit

⁽⁸⁾ H. E. Schwiete: Gieserei 44 (1957) 165.

Strontium- und Bariumsilikaten sowie von JANDER und PETRI über die Bildung von Anorthit und Gehlenit.

Ungeachtet der noch fehlenden exakten Erforschung der Reaktionsmechanismen sind in jüngster Zeit von verschiedenen Seiten Untersuchungen über den Ablauf von Reaktionen in komplizierteren — z. T.

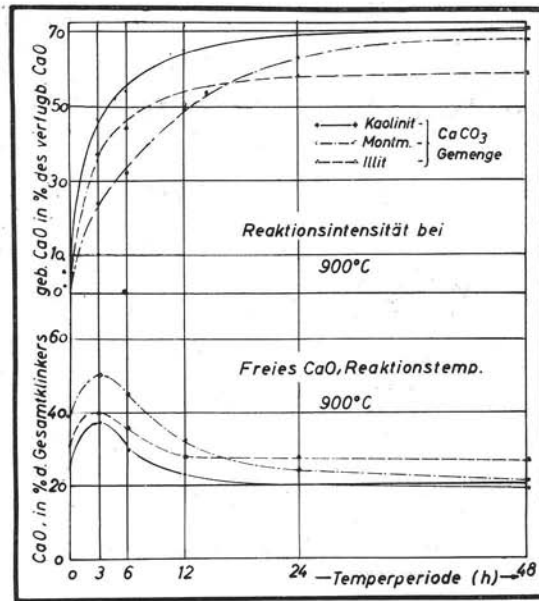


Abb. 15: Intensität der Reaktionen zwischen Kaolinit bzw. Illit. bzw. Montmorillonit und CaCO₃ (Mischungsverh. 1 : 3) bei 900°C (*).

(*) H. E. Schwiete: Schriftenr. d. BV d. Dt. Kalkind. H. 3 (1958).
H. Müller-Hesse u. H. E. Schwiete: ZKG, im Druck.

technisch sehr bedeutsamen — Systemen durchgeführt worden. Dazu gehören u. a. die Arbeiten von HEDVALL, STEGMÜLLER und STEGMÜLLER und NEY über die Reaktionen von Kalk mit Tonmineralien und Glimmern, die z. T. für das Brennen von Ziegeln von Interesse sind.

Mit ähnlichen Fragen beschäftigen sich eigene Arbeiten, die wir in Fortsetzung der bereits erwähnten von DYCKERHOFF, HEDVALL u. a. zur Aufklärung der Vorgänge beim Klinkerbrand durchgeführt haben. Um den in der Praxis vorliegenden Verhältnissen weitgehend

nahezukommen, wurden gut definierte Tonminerale (Kaolinit, Illit, Montmorillonit) mit reinem Calciumcarbonat im Verhältnis 1 : 3 zur Reaktion gebracht. Die Temperaturen betragen 900, 1000, 1100, 1300 und 1450°C, die Reaktionszeiten wurden zwischen 30 Minuten und 24 Stunden variiert. Die Reaktionsintensität wurde durch die Ermittlung

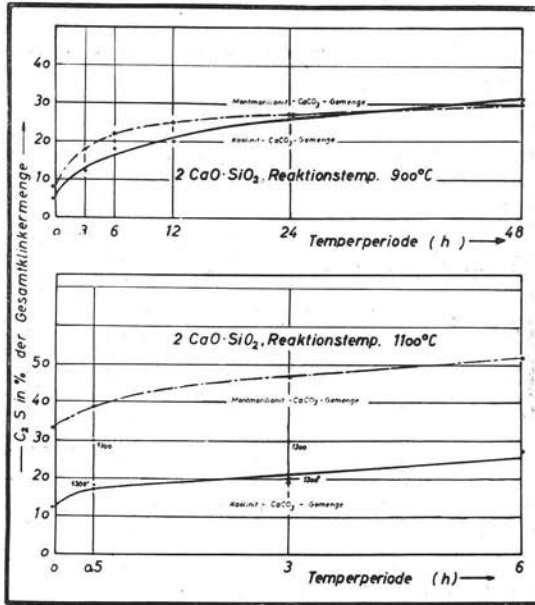


Abb. 16: Ca-Orthosilikatbildung in Tonmineral - Kalk - Mischungen (1 : 3 bei 900 bzw. 1100°C (9)).

des freien, nicht in Reaktion getretenen Kalkes nach den bekannten Methoden von SCHLÄPFER-BUKOWSKI und von FRANKE durch Behandlung mit Aethylenglykol bzw. einem Acetessigester-Isobutylalkohol-Gemisch. Zur Identifizierung der Reaktionsprodukte wurden chemische, mikroskopische und röntgenographische Verfahren herangezogen.

Der Ablauf dieser Reaktionen wird — vor allem bei niedrigen Temperaturen — durch zwei Faktoren wesentlich mitbestimmt, die man ihrer Natur nach auf Grund der oben gegebenen Einführung auf aktive Zustände zurückführen kann:

- 1) Die Dehydratation der Tonminerale, die beim Kaolinit um 500°, beim Illit und Montmorillonit um 800 bzw. 850-900°C liegt, und
- 2) Die Dissoziation des Calciumcarbonates.

Die Entfernung aller strukturellen OH-Gruppen aus den Tonmineralgittern führt zu einem Zustand, der wegen des weitgehenden Verschwindens der Röntgeninterferenzen vielfach als amorph bezeichnet

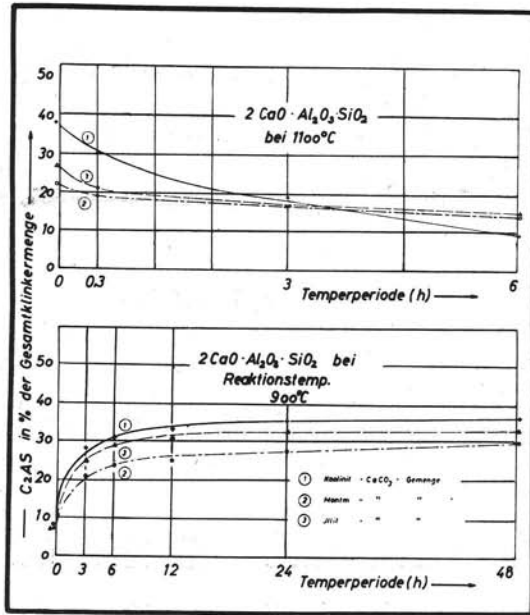


Abb. 17: Gehlenitbildung (900°C) und -Zerfall (1100°) (°).

worden ist. Bild 14 zeigt am Beispiel des Montmorillonit bei verschiedenen Temperaturen zunächst die Entfernung des sog. Zwischenschichtwassers, was an einer Verschiebung der Basisinterferenz deutlich wird, und schliesslich bei 900°C den Gitterzusammenbruch. Oberhalb 1000° bilden sich dann neue Phasen, wie Cristobalit, Mullit, Anorthit, Cordierit und Spinell. Das Verschwinden der Röntgeninterferenzen im entwässerten Material bedeutet nun jedoch nicht das Vorliegen einer völlig regellosen Atomverteilung, worauf in jüngster Zeit von zahlreichen Autoren hingewiesen wurde; vielmehr muss

man annehmen, dass eine sog. Reststruktur erhalten bleibt, die hier aus Bereichen von 2-dimensionalen, in sich geordneten Tetraederschichten (Si_2O_5) besteht, wobei der Unordnungseffekt im wesentlichen auf den Verlust der Periodizität in der 3. Dimension zurückzuführen ist. Beim Kaolinit hat man diesen Zustand bekanntlich als « Metakaolin » be-

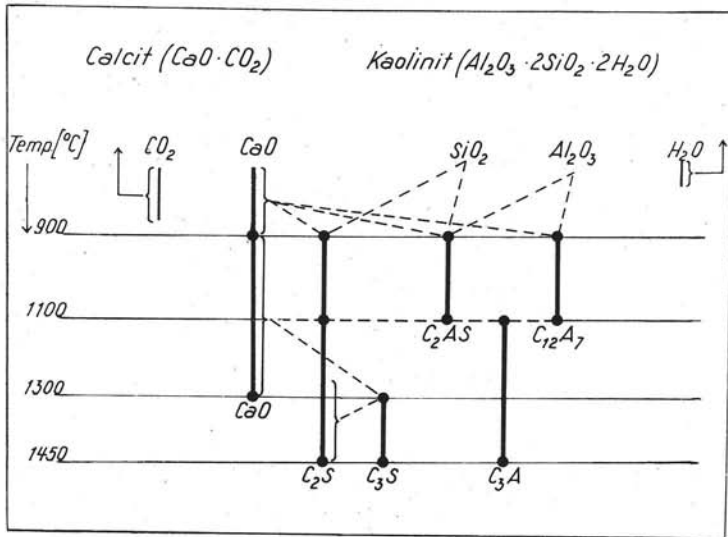


Abb. 18: Schema des Ablaufs der Reaktionen zwischen Kalk und Kaolinit (3 : 1) (*).

zeichnet. Seine Instabilität und die daraus resultierende hohe Reaktionsfreudigkeit ist bekannt.

Einige Ergebnisse unserer Untersuchungen seien nun an den Bildern 15 ÷ 20 demonstriert:

1. Bild 15. Die Reaktionsintensität, bestimmt durch die Menge des gebundenen Kalkes bei 900° zeigt eine anfänglich stärkere Reaktion des Kaolinites, die auf die frühere Dehydratation zurückzuführen ist. Entsprechend ist daher auch die Menge des noch frei vorliegenden CaO in diesem Falle am geringsten. Dass erst nach ca. 3 Stunden das Maximum in Gehalt an CaO gefunden wird, ist darauf zurückzuführen, dass bis dahin das Calciumkarbonat noch nicht vollständig dissoziiert ist.

2. Abb. 16. Ebenfalls bei 900° ist die Orthosilikatbildung zwischen den Kaolinit- CaCO_3 - und den Montmorillonit- CaCO_3 -Gemengen vergleichbar. Erst bei 1100° zeigen sich grössere Unterschiede, da bei dieser Temperatur eine wesentlich grössere Menge an SiO_2 für die Reaktion in den Montmorillonit-Mischungen zur Verfügung steht.

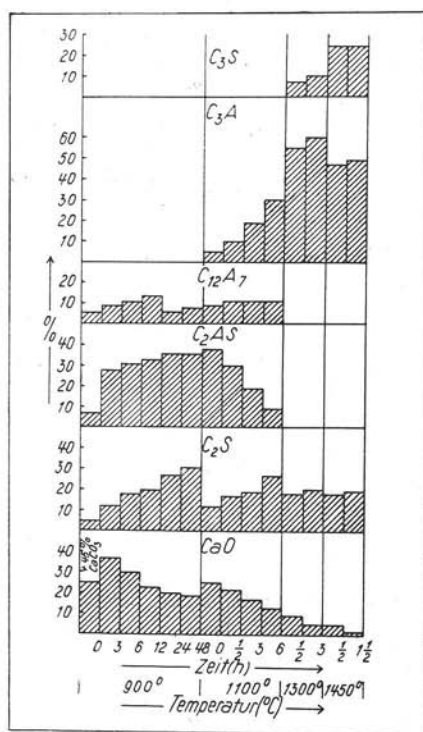


Abb. 19: Der Verlauf der Phasenneubildungen in Kalk - Kaolinit - Mischungen (3 : 1) ($^\circ$).

3. Bild 17. Das folgende Bild zeigt die Bildung des Gehlenit ($2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$), der bei 1300° instabil ist und unter Bildung von Silikaten und Aluminaten zersetzt wird. Gehlenit tritt also nur als intermediäre Phase auf.

4. Versucht man für die in Kalk-Kaolinit-Mischungen ablaufenden Reaktionen ein Schema aufzustellen, so würde es etwa folgendermassen aussehen (Bild 18):

Nach der Dekomposition des Kalkes und der Dehydratation des Kaolinites reagieren CaO , SiO_2 und Al_2O_3 miteinander unter Bildung von Ca-Orthosilikat, Gehlenit und $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$. Die beiden letztgenannten Verbindungen zersetzen sich oberhalb 1100° unter Bildung von

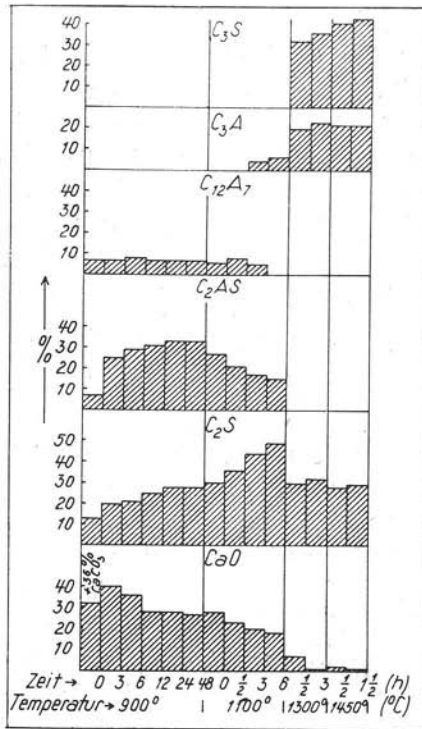


Abb. 20: Verlauf der Phasenneubildungen in Kalk - Illit - Mischungen (3 : 1) (%).

C_3A und weiterem Orthosilikat und ab 1300° bilden sich grössere Mengen von Tricalciumsilikat unter Verbrauch des restlichen zur Verfügung stehenden CaO .

Der Versuch einer quantitativen Verfolgung ist für diesen Fall im Bild 19 dargestellt. Man erkennt, dass Gehlenit und $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ als intermediäre Phasen auftreten.

Gegenüber den im Bild 20 gezeigten Reaktionsprodukten der Illit- CaCO_3 -Mischungen ergibt sich im Falle des Kaolinites eine stärkere Bil-

dung von Tricalciumaluminat, die auf das günstigere Verhältnis von $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$ in diesem Tonmineral zurückzuführen ist. Aehnliche Reaktionsschemata haben wir für die Reaktionen zwischen Magnesit und Kalk bzw. Dolomit und Kalk aufzustellen versucht. Die Arbeiten sind noch nicht abgeschlossen, aber eine vorläufige Auswertung kann wie folgt gegeben werden:

1. Es fällt auf, dass das MgO ein wesentlich höherer Reaktions-träger als das CaO ist; als Reaktionsprodukte treten bei 1450° nun das Mg-Orthosilikat und Spinell auf, als intermediäre Phase bis 1100° Mullit, dessen Bildung hier offensichtlich auf die Reaktionsträgheit des MgO zurückzuführen ist.

2. Es wurden ferner bei all diesen Reaktionen Beobachtungen über den Sinterungsgrad der Reaktionsprodukte gemacht, der in starkem Masse von den Alkaliegehalten des Illits einerseits und den adsorptiv gebundenen Kationen des Montmorillonits anderseits abhängt.

Schluss.

Es sollte im Rahmen dieser Ausführungen lediglich eine Einführung in das Gebiet der Festkörperreaktionen gegeben werden. Ich hoffe, an einigen Beispielen einen Ueberblick über deren Mannigfaltigkeit und Bedeutung gegeben zu haben. Man könnte noch zahlreiche weitere interessante Studien hier erwähnen, so z. B. auf dem Gebiete des Glases, der Aktivierung von Kalken oder der Sinterprodukte als Ersatz für metallische Werkstoffe in der modernen Aeronautik, wo ja besondere Anforderungen hinsichtlich der technologischen Eigenschaften gestellt werden. Bei der Herstellung all dieser Produkte gewinnen die Festkörperreaktionen eine immer stärkere Bedeutung.