

Über einige  
**technisch wichtige Silikate.**

Von

**Privatdozent Dr. E. Dittler.**

---

Vortrag, gehalten den 29. Januar 1913.

Mit 5 Abbildungen.



Die geehrte Versammlung hatte bereits in einem früheren Vortrag Gelegenheit<sup>1)</sup>, über den Quarz und die wichtigsten Verbindungen der Kieselsäure orientiert zu werden, so daß ich es mir heute zur Aufgabe machen kann, an das damals Gesagte anknüpfend, über einige neuere Ergebnisse der Glas- und keramischen Industrie zu sprechen.

Beide Industrien haben die Verarbeitung von Silikaten zum Gegenstande. Während die Glasindustrie aber diese Silikate erst selbst darstellt, bedient sich die keramische Industrie bereits fertig in der Natur vorkommender Silikate, die nur durch mehr oder weniger starkes Erhitzen verschiedene physikalische Eigenschaften erhalten.

Die Glasindustrie beschäftigt sich mit der Herstellung gemischter Silikate, deren Haupteigenschaft es ist, sich in glühendem Zustande formen zu lassen, diese Form beim Erkalten zu bewahren und danach gegen chemische und physikalische Einflüsse aller Art einen

---

<sup>1)</sup> Siehe hierzu F. Böck „Über das Silizium und die wichtigsten seiner Verbindungen“. LI. Bd. der Vereinschriften, pag. 391 (1910/11).

hohen Grad von Widerstandsfähigkeit zu zeigen. Ferner sind ihre Erzeugnisse meist durchsichtig, so daß dies eine wesentliche Eigenschaft wenigstens der großen Mehrzahl der Glaswaren ausmacht.

Die keramische Industrie bedient sich als ihres hauptsächlichsten Rohstoffes einer Aluminiumverbindung der  $\text{Si O}_2$ , des Tones, welcher in der Natur in den allerverschiedensten Graden der Reinheit, von dem teuren, rein weißen Kaolin bis zu dem stark Fe-schüssigen, braun gefärbten Ton, der unter dem Namen Lehm bekannt ist, sich findet.

Die Industrie der künstlichen Bausteine und des Mörtels ist ebenfalls ausserordentlich vielseitig und umfaßt die Verarbeitung der verschiedensten Verbindungen der  $\text{Si O}_2$  und der Tonerde. Hieher gehören die Quarzsteine, Erzeugnisse, welche vornehmlich aus Quarz bestehen und zu welchen die Dinassteine und Kalksandsteine gerechnet werden, die heute als Kunstbausteine ausgebreitete Verwendung finden.

Es ist in neuester Zeit gezeigt worden, daß der Hauptbestandteil aller Silikate, die Kieselsäure oder, wie sie als Mineral benannt wird, der Quarz, bei höheren Temperaturen Umwandlungen erleidet, welche nicht ohne Einfluß auf die Haltbarkeit und Qualität der aus ihr dargestellten Erzeugnisse sind. Die Kieselsäure findet sich in der Natur außer als trigonal kristallisierender Quarz auch als hexagonaler Tridymit und regulärer Cristobalit. In den langsam und unter Druck kristallisierenden Tiefengesteinen (z. B. Granit) entsteht immer

nur Quarz; Tridymit dagegen dort, wo eine Erstarrung bei geringem Druck und hoher Temperatur sich vollzog oder bei rascher Abkühlung, durch welche sonst labile Produkte stabil werden können.

Tatsächlich finden wir Tridymit niemals in Tiefengesteinen, obgleich viele von ihnen bei Temperaturen oberhalb 800° erstarrt sein dürften. In Ergußgesteinen dagegen kommt Tridymit ziemlich häufig vor und in Andesiten, Trachyten und Quarzporphyren ist er oftmals gefunden worden. Es hat den Anschein, als ob sich Tridymit aus dem Schmelzfluß überhaupt nicht bilden könnte, sondern eher, ein Produkt pneumatolytischer Entstehung, unter Mitwirkung von Gasen gebildet wäre. Der Tridymit findet sich nämlich sehr häufig in Hohlräumen von Gesteinen und dies läßt sich nur so erklären, daß der wasserreichere Teil des Magmas sich gesammelt und bei der rasch erfolgenden Verdunstung des Wassers bei tieferer Temperatur die Kieselsäure sich als Tridymit ausgeschieden hat. Bei größeren Wassermengen scheidet sich die Kieselsäure wirklich als Tridymit aus, wie Versuche im Laboratorium beweisen.

Die dritte Modifikation der Kieselsäure, der Cristobalit, ist in seinen physikalischen Eigenschaften (Dichte, Lichtbrechung) ähnlich dem Tridymit. Cristobalit kommt in vulkanischen Gesteinen, Augitandesiten, basaltischen Laven und vulkanischen Auswürflingen, außerdem auch in einigen Meteoriten vor. Da basaltische Gesteine keine hohen Erstarrungspunkte haben, so ist es wahrscheinlich, daß nicht die hohe Temperatur für die Cristobalitbildung

maßgebend ist, dagegen kommen vielleicht Kristallisatoren für seine Bildung in Betracht.

Jede dieser drei Modifikationen:  $\alpha$  Quarz,  $\alpha$  Tridymit und  $\alpha$  Cristobalit wandelt sich bei höherer Temperatur in eine andere, eine  $\beta$  Form um: der  $\alpha$  Quarz bei  $575^{\circ}$  in den  $\beta$  Quarz, der  $\alpha$  Tridymit bei  $130^{\circ}$  in den  $\beta$  Tridymit und der  $\alpha$  Cristobalit bei  $225^{\circ}$  in den  $\beta$  Cristobalit. Es ist ohne schnelles Erhitzen nicht möglich, den  $\beta$  Quarz zum Schmelzen zu bringen, weil er sich bei  $800^{\circ}$  in Tridymit verwandelt. Tridymit und Cristobalit schmelzen zwischen  $1550$  und  $1600^{\circ}$ . Welche Bedeutung derartige Umwandlungspunkte für die mutmaßlichen Entstehungstemperaturen der Gesteine besitzen, geht daraus hervor, daß man versucht hat, den Umwandlungspunkt des Quarzes als einen Fixpunkt in einer Art „geologisches Thermometer“ aufzustellen. Wenn sich nämlich die  $\beta$  Form des Quarzes in die  $\alpha$  Form zurückverwandelt, so zeigt die letztere unter dem Mikroskop optische Unterschiede gegenüber dem direkt in der  $\alpha$  Form abgeschiedenen Quarz, so daß man an der Hand eines Dünnschliffes von einem Gestein, das Quarz enthält, sagen kann, ob es sich ober- oder unterhalb  $575^{\circ}$  gebildet hat. Für die Quarz-Feldspatgesteine (*Pegmatite*) hat man z. B. das letztere nachweisen können. In allen Gesteinen, welche sich oberhalb  $575^{\circ}$  gebildet haben, müssen die Quarze die Umwandlung der  $\beta$  Form in die  $\alpha$  Form durchgemacht haben; Spuren dieser Umwandlung, welche immer mit einer Volumsänderung verbunden ist, lassen sich auch im abgekühlten Mineral nachweisen, indem

Spannungen und Sprünge entstehen, welche sich beim Ätzen mit Flußsäure unter dem Mikroskop noch deutlicher zeigen. Auch die Art der Zwillingsbildung läßt erkennen, ob ein Quarzkristall ursprünglich in der  $\beta$ - oder  $\alpha$  Form gebildet wurde. Für Granite und Quarzporphyre hat man auf diese Weise eine Entstehung oberhalb  $575^{\circ}$  nachweisen können. Ihre Quarze haben also die Umwandlung durchgemacht.

Drusen- und Gangquarze dagegen sind unterhalb dieser Temperatur entstanden.

Solche Stoffe, welche wie die Kieselsäure eine umkehrbare Umwandlung erleiden, werden enantiotrope genannt. Solange man bei mineralogischen Untersuchungen die Anwendung hoher Temperaturen nicht kannte, waren auch derartige Umwandlungen unbekannt, man wußte davon nur dort, wo stabile Modifikationen neben labilen existierten, wie z. B. bei Kalzit  $\rightarrow$  Aragonit ( $\text{CaCO}_3$ ) oder Andalusit  $\rightarrow$  Sillimanit ( $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ ). Diese Mineralien wandeln sich aber nur in einer einzigen Richtung um und heißen deshalb monotrope. Die Umwandlung der verschiedenen Modifikationen der Kieselsäure, ein anfangs rein theoretisches Ergebnis der Wissenschaft, ist aber auch nicht ohne Bedeutung für die Technik.

Über das Quarzglas und die technische Anwendung dieses Glases haben Sie in dem schon erwähnten Vortrage das Nötige erfahren. Als es vor mehr als einem Jahrzehnt gelang, mit großer Schwierigkeit und mit nicht geringen Kosten aus geschmolzenem Bergkristall kleine Laboratoriumsgefäße herzustellen, die in vielen ihrer Eigen-

schaften den gewöhnlichen Glas- und Porzellaneräten überlegen waren, glaubte man an eine große Zukunft dieses sogenannten Quarzglas, sobald es gelänge, dasselbe zu einem entsprechend billigen Preise zu erzeugen. Da die Kieselsäure einen verhältnismäßig hohen Schmelzpunkt besitzt und deshalb vielfach als feuerfestes Material Verwendung findet, so war anzunehmen, daß das allerdings schon beträchtlich unterhalb des Quarzschmelzpunktes erweichende Quarzglas bis gegen  $1500^{\circ}\text{C}$  hin brauchbar sein müsse. Die Verwendbarkeit des Quarzglas bei höheren Temperaturen ist aber leider nur eine stark begrenzte.

Das Quarzglas hat die Eigenschaft, bei längerem Erhitzen auf höhere Temperaturen zu entglasen, indem auf der Oberfläche eine Kristallbildung statthat, herrührend von der Umwandlung des Quarzglas in Cristobalit (Fig. 1).<sup>1)</sup> Die aus Quarzglas hergestellten Gegenstände werden bei höherer Temperatur brüchig und auch die Durchsichtigkeit wird durch die Entglasung stark beeinträchtigt. Die eigentliche Zerstörung der zum Teil entglasten Quarzglasgegenstände findet erst bei der Umwandlung des  $\beta$  Cristobalit in  $\alpha$  Cristobalit bei  $230^{\circ}\text{C}$  statt, indem die hierbei auftretende Volumverminderung mit der Entstehung zahlreicher feiner Sprünge einhergeht (Fig. 2), wodurch die entglasten Partien brüchig werden und dann leicht von dem noch unveränderten Glase ab-

---

<sup>1)</sup> Die Lichtdrucke sind der Arbeit R. Riekes und K. Endells entnommen.





Fig. 1. Quarzglas.

Sphärolithisch zu Cristobalit entglast. 1:60.





Fig. 2. Bei 1400° entglastes Quarzglas.

Die feinen Risse sind durch die  $\alpha = \beta$  Umwandlung des Cristobalit bedingt. 1:60.





Fig. 3. Titankristallglasur.  
Mikrophotogramm in 60 facher Vergrößerung.

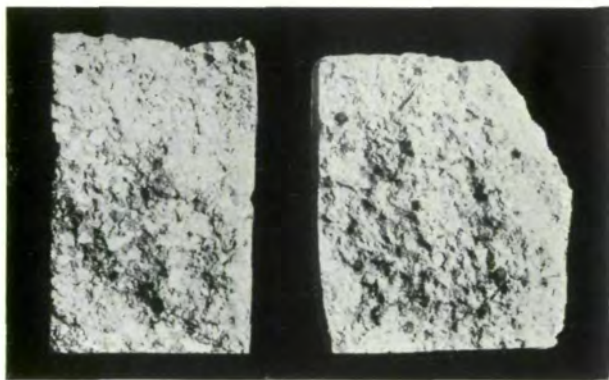


Fig. 4. Das „Wachsen“ der Dinassteine.  
Roh (Quarz) 200 Stunden auf 1500° (Tridymit).



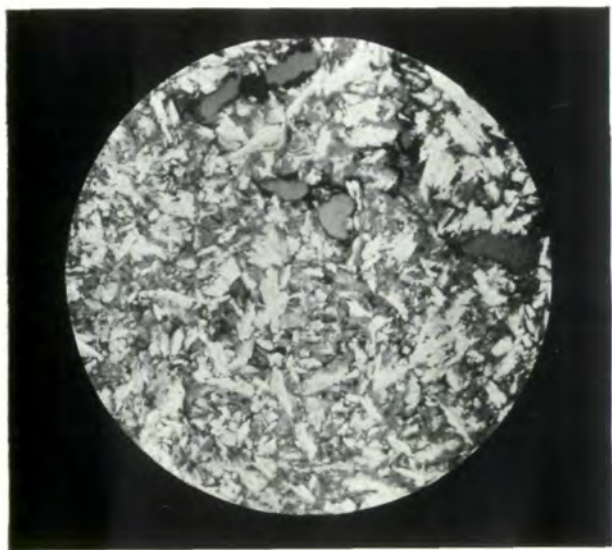


Fig. 5. Keilförmige Tridymite in einem Dinasstein, der zirka 250 Tage auf 1500—1600° erhitzt war.





gelöst werden können. Daß die Entglasung bei hoher Temperatur, hervorgerufen durch die Bildung des  $\beta$  Cristobalit im Quarzglas, nicht jene schädlichen Folgen verursacht, welche unter  $300\text{--}400^\circ$  bemerkbar werden, hat seinen Grund darin, daß die Umwandlung des Quarzglases in  $\beta$  Cristobalit wegen des gleich hohen spezifischen Gewichtes beider ohne Volumänderung verläuft. Die schädliche Wirkung der Entglasung von Quarzglasgeräten könnte also wesentlich eingeschränkt werden, wenn von der ersten Verwendung an eine Abkühlung unter  $300^\circ$  vermieden würde.

Das geringste Kristallisationsbestreben besitzt klar geschmolzenes, durchsichtiges, möglichst blasenfreies Quarzglas. Fein verteilte Bläschen, wie sie in den durchscheinenden bis undurchsichtigen „Quarzgut“-Sorten zahlreich vorkommen, begünstigen die Entglasung. Eine ähnliche Wirkung haben Titandioxyd oder Zirkonoxyd, welche die verhältnismäßig rasche Entglasung des von der Zirkonglasgesellschaft in Frankfurt a. M. in den Handel gebrachten „Siloxydes“ bewirken.

Wenn das Quarzglas auch nicht geeignet ist, dauernd Temperaturen über  $1000^\circ$  ausgesetzt zu sein, was seine technische Verwendung sehr einschränkt, so kann es doch vorübergehend bei  $1000^\circ$  gebraucht werden. So ist man durch das Quarzglas in den Stand gesetzt worden, die Destillation und Siedepunktsbestimmungen verschiedener Metalle und deren Verbindungen durchzuführen. Die Durchsichtigkeit der Quarzgefäße gibt die Möglichkeit, das Auftreten von Spuren der an den kühleren Stellen sich ansetzenden kondensierten Dämpfe zu beobachten

und somit die Temperatur der beginnenden Verdampfung der betreffenden Metalle zu bestimmen. Für umkehrbare Reaktionen, deren Studium ein plötzliches Abkühlen des Reaktionsgemisches erfordert, ist das Quarzglas höchst wertvoll und durch nichts zu ersetzen.

Beim Quarzglas beruht die Entglasung auf der Umwandlung zweier Modifikationen der Kieselsäure.

Die Ursache der Entglasung kann aber auch darin liegen, daß einer Schmelzflüssigkeit eine andere, nur bei hohen Temperaturen mischbare, hinzugefügt wird, welche sich bei der Abkühlung emulsionsartig ausscheidet. Das ist z. B. der Fall bei dem in der heutigen Kunstglasindustrie vielfach verwendeten Titan- und Goldrubinglas. In größerer Menge, d. h. über 1% können fast sämtliche Elemente von der Kieselsäure des Glases als Sauerstoffverbindungen in Form fester Lösungen aufgenommen werden; sie verleihen ähnlich wie die Metalle der Legierungen dem Glase wertvolle Eigenschaften oder künstlerisches Aussehen.

Im Titankristallglas z. B. scheidet sich bei der Abkühlung die Titansäure in Form feiner Rutilnadelchen aus (Fig. 3), im Goldrubinglas beruht die Bildung der roten Farbe auf einer emulsionsartigen Ausscheidung fein verteilten Goldes. Die Erzeugung dieses Glases erfordert ganz besondere Aufmerksamkeit und Erfahrung, da das Glas leicht lederfarbig wird oder eine grünliche Färbung annimmt.

Die Entglasung der eben erwähnten Gläser hat mit der Umwandlung der Kieselsäure nichts zu tun. Während

die Entglasung beim Quarzglas äußerst schädlich wirkt und deshalb unter allen Umständen zu vermeiden gesucht wird, ist sie hier geradezu erwünscht und eine Folge der chemischen Zusammensetzung der ursprünglichen Masse. Als sogenanntes Réaumursches Porzellan dient das entglaste Glas vielfach zur Herstellung von Platten und Fliesen, indem man die körnig entglaste Masse unter starkem Druck in entsprechende Formen preßt. Das Erzeugnis, welches sich in seiner Durchschnittszusammensetzung nicht von einem gewöhnlichen Glase unterscheidet, hat ein steinähnliches Aussehen und wird wie ein natürlicher harter Baustein weiter bearbeitet; es findet unter dem Namen *Keramo* Verwendung.

Ein anderes Erzeugnis der Industrie, bei welchem die Umwandlung der Kieselsäure sich in ähnlich schädlicher Weise äußert wie beim Quarzglas, sind die Dinassteine. Zum Unterschied von den im Feuer schwindenden tonreichen Gesteinen dehnen sich diese im Feuer aus.

Wohl nur an wenig feuerfeste Produkte werden solche Anforderungen gestellt wie gerade an Dinassteine. Die Temperaturen, denen sie in den Köpfen der Siemens-Martinöfen standhalten sollen, schwanken zwischen 1650 bis 1750<sup>o</sup>. Ja vereinzelt können diese Temperaturen sogar bis 1800<sup>o</sup> C und noch höher steigen. Dabei sind die Dinassteine häufig ein halbes Jahr oder noch länger den hohen Temperaturen ausgesetzt. Nur das beste Rohmaterial und eine sorgfältige Herstellung wird solchen Anforderungen genügen können.

Ein Punkt, der sich manchmal recht unangenehm bemerkbar macht, ist das ständige Wachsen der Dinassteine in den Öfen (Fig. 4). Diese ständige Volumvermehrung ist schon sehr lange den Praktikern bekannt; man sucht ihr dadurch entgegenzuarbeiten, daß man die Steine bereits vor dem Einsetzen in die Martinöfen möglichst hohen Temperaturen, etwa  $1450^{\circ}\text{C}$ , aussetzt. Die Volumzunahme kommt dadurch zu Stande, daß sich der Quarz — die Dinassteine bestehen zu etwa 94—98% aus Kieselsäure — bei etwa  $800^{\circ}$ — $1000^{\circ}$  in die polymorphe Modifikation Tridymit umwandelt, was einer Volumzunahme von 14·2 Volumprozent entspricht (Fig. 5). Die Dinassteine werden aus Quarziten, den in der Natur vorkommenden Quarzgesteinen, hergestellt. Unreine Quarzite eignen sich besser für die Dinassteinfabrikation, weil durch Verunreinigungen die Umwandlung in Tridymit schon beim Brennen, also bei  $1450^{\circ}$  vor sich geht, so daß die bei höheren Temperaturen statthabende Volumvermehrung nicht mehr von Bedeutung ist. Als derartige Verunreinigungen sind vornehmlich Kalk und Tonerde anzusehen.

Die Herstellung der Kalksandsteine ist ein Industriezweig, der sich erst in den letzten Jahren entwickelt hat und dann rasch zu großer Bedeutung gediehen ist. Sie werden erzeugt, indem man gewöhnlich reinen Quarzsand mit einer verhältnismäßig geringen Menge gelöschten Kalkes mischt, aus der Mischung Steine preßt und diese alsdann in einen mit Wasserdampf gefüllten Raum bringt. Durch die Einwirkung des Wasserdampfes

auf den Quarzsand und den Kalk bilden sich an der Berührungsstelle beider Stoffe Kalksilikate, die einen festen Zusammenhang der ganzen Masse bewirken. Die Steine sind von zahlreichen Hohlräumen durchsetzt, die ihr spezifisches Gewicht vermindern und sie außerdem noch luftdurchlässig machen, eine Eigenschaft, die jeder für Wohnhauszwecke zu verwendende Baustein haben muß und die auch gewöhnliche Tonziegel besitzen.

---

#### Literatur.

1. Über die Entglasung von Quarzgläsern von R. Rieke und K. Endell, Silikatzeitschrift I (1913), 1.
  2. Über die Konstitution der Dinassteine von K. Endell, Stahl und Eisen 1912, 10.
  3. Hovestadt, Das Jenaer Glas und seine Verwendung in Wissenschaft und Technik, Jena 1900.
  4. C. Doelter und Mitarbeiter, Handbuch der Mineralchemie, 1911, I. Band. Verlag Steinkopff, Dresden.
-