

Tabelle 1. Halbwertsbreiten in Gauss, gemessen bei 10,7 MHz<sup>1)</sup>

Zusammensetzung in Mol-%				Behandlung	Halbwertsbreite
CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	andere		
53	13	34		abgeschreckt	36 ± 3
48	18	34		abgeschreckt	38 ± 3
43	23	34		abgeschreckt	41,5 ± 3
38	28	34		abgeschreckt	43 ± 3
33	33	34		abgeschreckt	43 ± 3
30	36	34		abgeschreckt	38 ± 3
28	38	34		abgeschreckt	43 ± 3
63	31,1	5,9		ungetempert	42 ± 4
63	31,1	5,9		30 s getempert	41 ± 5
63	31,1	5,9		60 s getempert	20 ± 2
63	31,1	5,9		60 min getempert	23 ± 3
64,5	35,5			Glas	35 ± 5
64,5	35,5			getempert	22 ± 5
63	34	3,0		Glas	32 ± 5
63	34	3,0		getempert	24 ± 4
63	31,1	5,9		Glas	33 ± 6
63	31,1	5,9		getempert	23 ± 3
63,4	30,6	3,0	3,0 AlF <sub>3</sub>	Glas	35 ± 5
63,4	30,6	3,0	3,0 AlF <sub>3</sub>	getempert	29 ± 5

<sup>1)</sup> Halbwertsbreite = halbe Kurvenbreite in halber Signalhöhe.

perzeit von 30 auf 60 s ändern sich alle drei Spektren sprunghaft.

Es wurde praktisch kein Einfluß der Zusammensetzung auf die Linienbreite gefunden (Tabelle 1), ganz

anders als im Fall der Alkali-Aluminosilicatgläser [1]. Die Linienbreite ist, auch bei Überschuß von Ca über Al, mit rund 40 Gauss zu vergleichen mit der von 35 Gauss bei Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Glas, während Zugabe von K<sub>2</sub>O oder Na<sub>2</sub>O im Überschuß über Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> die Linienbreite auf 12 bzw. 16 Gauß verringert, also den Ordnungsgrad der Al-Nahumgebung stark erhöht. Man kann annehmen, daß in beiden Fällen die Zugabe von Alkali- bzw. Calciumoxid zu Sauerstofftrennstellen im AlO<sub>4</sub>-Gitter führt, so daß die AlO<sub>4</sub>-Koordinationen symmetrischer werden können. Während aber jeweils ein K<sup>+</sup> oder Na<sup>+</sup> ein (AlO<sub>4</sub>)<sup>-</sup> neutralisiert, kann die Gruppierung (AlO<sub>4</sub>)<sup>-</sup>Ca<sup>2+</sup>(AlO<sub>4</sub>)<sup>-</sup> vielleicht durch eine Art Klammerwirkung des Ca<sup>2+</sup> zu Verzerrungen führen.

Es sollte noch angemerkt werden, daß nur die Zentrallinie der Resonanz und diese vermutlich nicht mit 100% Intensität gemessen wurde [1]. Ein aufwendigeres Nachweisverfahren, welches das Dispersionssignal in Sättigung bei starker Hochfrequenzfeldstärke mißt [3, 4], gestattet unter Umständen, das vollständige Spektrum zu messen. Es könnte dann möglich sein, die Verteilungsfunktion der ( $\nu_q, \eta$ )-Statistik zu berechnen.

Die Autoren danken der Hüttentechnischen Vereinigung der Deutschen Glasindustrie HVG, Frankfurt (Main), der Arbeitsgemeinschaft Industrieller Forschungsvereinigungen AIF, Köln, und dem Bundeswirtschaftsministerium, Bonn, für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

## 5. Literatur

- [1] SCHULZ, G. W., MÜLLER-WARMUTH, W., POCH, W. und SCHEERER, J.: <sup>27</sup>Al-Kernquadrupoleffekte in K<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Gläsern. Vergleich mit polykristallinen Systemen und Glasnahstruktur. Glastechn. Ber. **41** (1968) S. 435 bis 442.
- [2] BRAY, P. J. und O'KEEFE, J. G.: Nuclear magnetic resonance investigations of the structure of alkali borate glasses. Phys. and Chem. Glasses **4** (1963) S. 37 - 47. [Ref. Glastechn. Ber. **39** (1966) S. 380.]
- [3] SOLOMON, I. und EZRATTY, J.: Magnetic resonance with strong radiofrequency fields in solids. Phys. Rev. **127** (1962) S. 78.
- [4] MÜLLER-WARMUTH, W.: Magnetische Resonanz in Gläsern. Teil I. Einführung und Grundlagen. Glastechn. Ber. **48** (1965) S. 121 - 133. (48338)

DK 546.311:541.123.2:546.33-31:546.284-31

## Über den alkalischen Teil des Systems Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>

Von JOHANNES LÖFFLER, Witten (Ruhr)

(Eingegangen am 17. Juli 1968)

Der alkalireiche Teil des Systems Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> wurde vom Autor und von KRACEK [3] etwa gleichzeitig untersucht. Die Ergebnisse von KRACEK sind Fehldeutungen der experimentellen Befunde. Diese Behauptung wird bewiesen z. T. durch Folgerungen aus den Arbeiten des Autors und durch Ergebnisse anderer Verfasser.

Im Frühjahr 1930 hat der Autor den alkalireichen Teil des obengenannten Systems als Teil seiner Inaugural-Dissertation [1] beschrieben. Der größte Teil dieser Dissertation ist dann wenig später unter dem Namen seines Lehrers J. D'ANS und dem eigenen [2] bekanntgegeben worden. Etwa gleichzeitig liefen Arbeiten von KRACEK im Geophysical Laboratory, Washington (1930) [3], die kurz nach der eigenen im Rahmen einer zusammenfassenden Arbeit über das System Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> veröffentlicht wurden. Sie hatten ein von dem erstgenannten erheblich abweichendes Ergebnis. Obwohl später von anderer Seite (s. u.) Daten bekanntgegeben wurden, die nur mit einem Verlauf des Diagramms nach [1] und [2] zu erklären sind bzw. unmöglich mit dem nach [3] zusammenpassen, ist in die Literatur fast nur das Diagramm nach [3] aufgenommen worden. Beispielsweise ist in dem Buch von EITEL [4] auf Seite 343 nur das KRACEKSche Diagramm dargestellt. Auch DIETZEL

hat in einer erst kürzlich erschienenen Arbeit über den Zusammenhang zwischen Phasendiagramm, Reaktionsverlauf und Struktur von Schmelzen [5] nur das KRACEKSche Diagramm gebracht. In dem Buch von LEVIN, ROBBINS und MCMURDIE [6] ist ebenfalls nur das KRACEKSche Diagramm erwähnt. Nur der GMELIN [7] hat eine Art Kompromiß zwischen den Diagrammen nach [2] und [3] zu schaffen versucht. Aber auch diese Form kann nicht dem wahren Zustand entsprechen. Angesichts dieser Tatsachen und weil, wie gesagt, auch aus den Arbeiten anderer Verfasser hervorgeht, daß das Diagramm von KRACEK unmöglich richtig sein kann, hält es der Autor für angebracht, die Gründe für diese Behauptung hier darzulegen.

### 1. Beschreibung der Diagramme

Zunächst sei die Beschreibung der beiden Diagramme gegeben: Im Diagramm nach KRACEK (Bild 1)

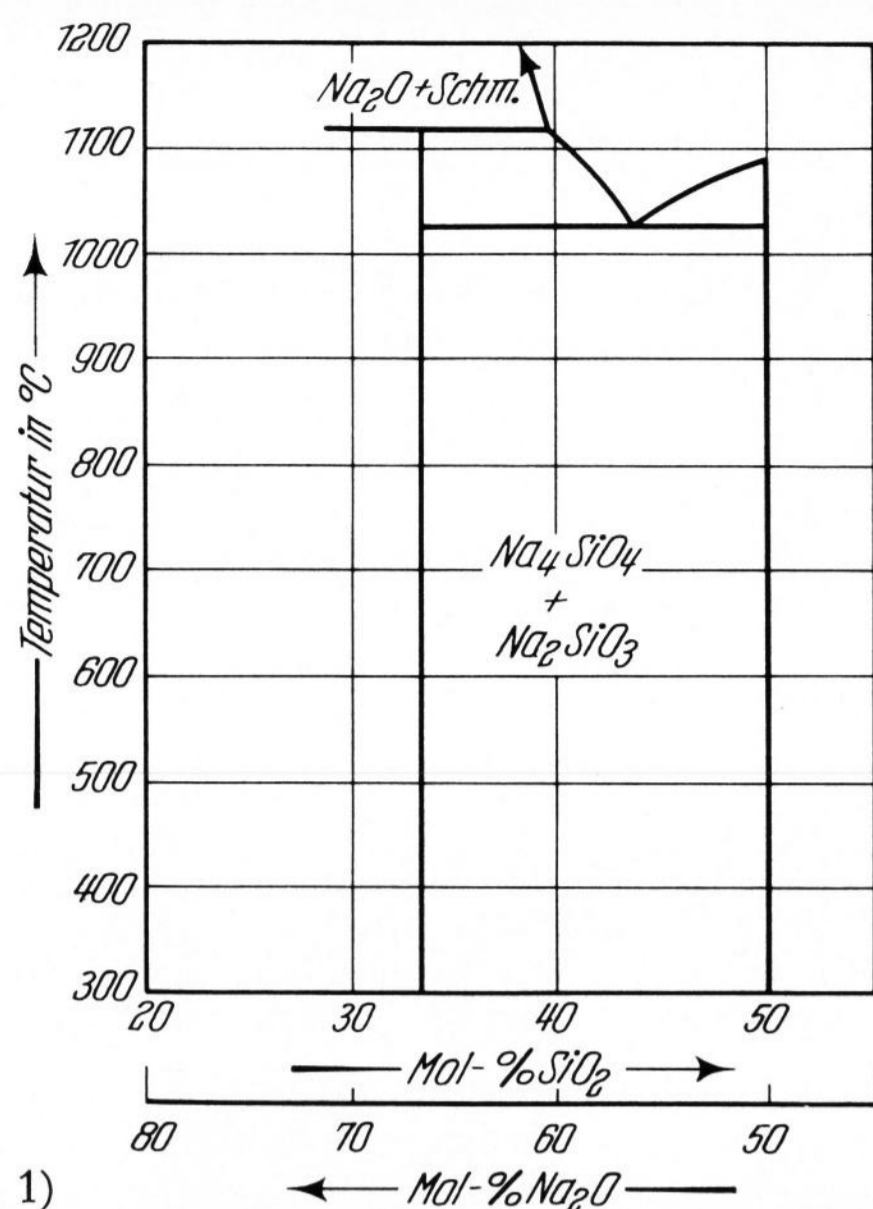
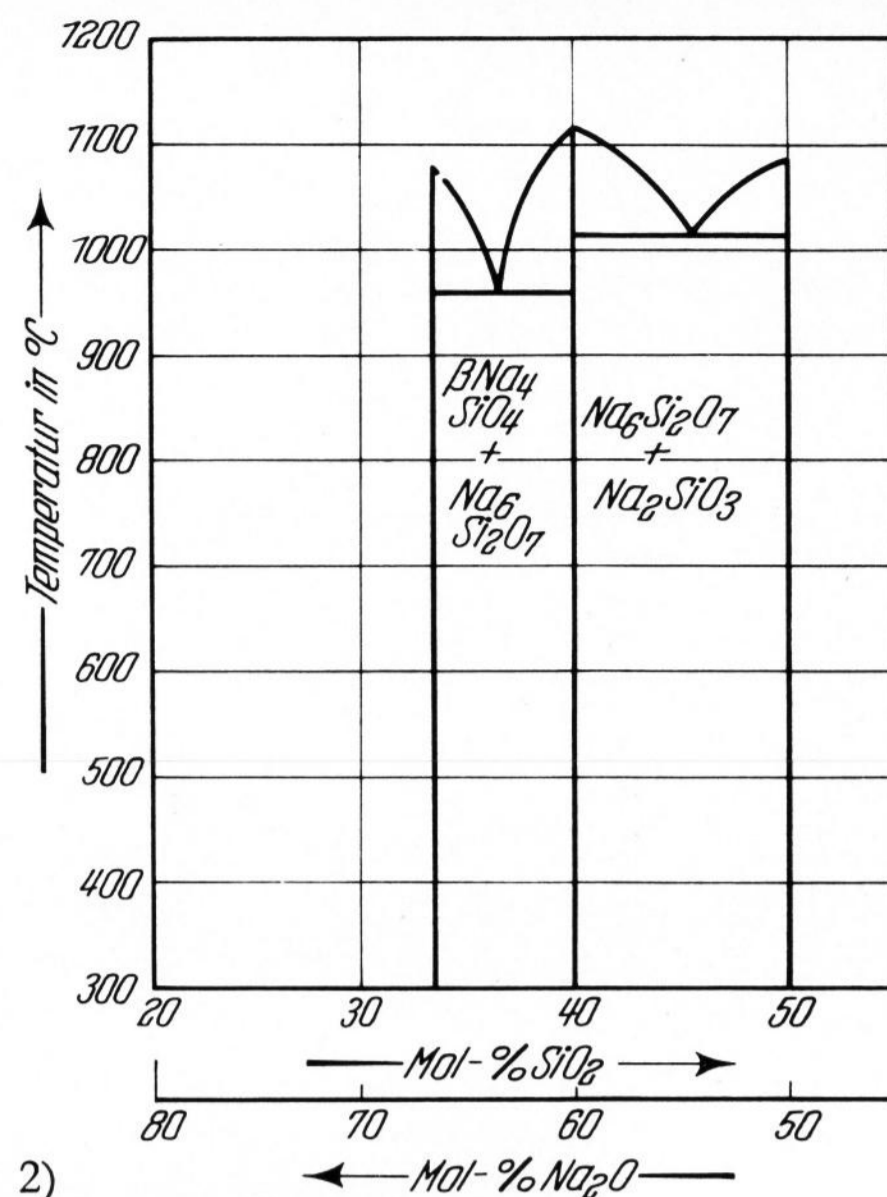


Bild 1. Der alkalireiche Teil des Systems  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  nach KRACEK [3].

Bild 2. Der alkalireiche Teil des Systems  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  nach D'ANS-LÖFFLER [1, 2].

1)



2)

kommen im alkalireichen Teil des Systems nur die beiden Verbindungen  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$  und  $2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$  vor. Dazwischen liegt ein Eutektikum. Das 2:1-Silicat schmilzt inkongruent. In dem Diagramm nach D'ANS-LÖFFLER (Bild 2) kommen drei Verbindungen vor:  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ ,  $3\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$  und  $2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ . Alle drei schmelzen kongruent, das 2:1-Silicat erfährt bei hoher Temperatur eine Umwandlung. Die Zusammensetzung des  $2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$  wurde nicht ganz genau getroffen. Es wurden stets geringe Mengen Kohlensäure (um 1%) in den Präparaten gefunden. Der genaue Schmelzpunkt mußte also extrapoliert werden.

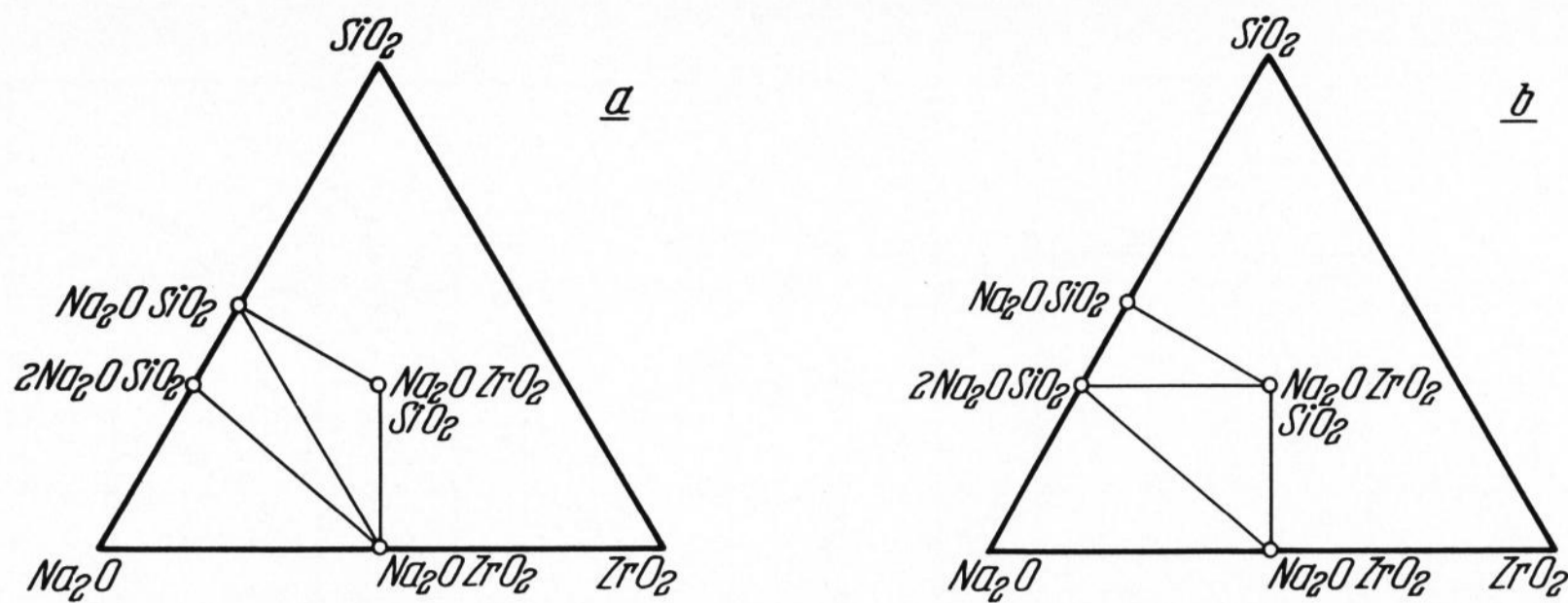
Ein besonders auffallender Unterschied zwischen den beiden Diagrammen, die Existenz des 3:2-Natriumsilicates, ist inzwischen durch die Arbeiten von ZINTL und MORAWIETZ [8] dahingehend geklärt worden, daß die Existenz des 3:2-Silicates als selbständige Kristallart bestätigt wurde. Dasselbe geschah noch einmal durch die Arbeiten von ZINTL und LEVERKUS [9]. Die zuletzt genannten Verfasser fanden jedoch eine untere Beständigkeitsgrenze bei  $402^\circ\text{C}$ . Bei den Untersuchungen des Autors [1, 2] war auf eine solche gar nicht geprüft worden.

## 2. Überlegungen im Phasendiagramm $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{ZrO}_2$

Aber auch aus rein phasentheoretischen Überlegungen mit entsprechenden Experimenten hätte man aus den Ergebnissen des Autors [1, 2] die Existenz gerade dieses Stoffes zwingend ableiten müssen. Die Arbeiten des Autors unter Leitung seines Lehrers [2] hatten zum Ziel, den Ablauf der Reaktionen zu klären, die beim Aufschluß von Zirkonsilicat mit Ätznatron zu löslichen Natriumsilicaten und unlöslichen Zirkonverbindungen vor sich gehen. Mischungen von Natriumsilicaten mit Zirkonverbindungen in dem alkalischen Gebiet des Dreistoffsystems sind nun besonders leicht chemisch präparativ zu bearbeiten bzw. analytisch nebeneinander zu bestimmen. Man kann aus einer fraktionierten Auflösung und Analyse die vorliegenden Phasen genau ermitteln, sogar besser als auf röntgenografischem Weg, wegen des nicht immer spontan verlaufenden unteren

Zufalls des 3:2-Silicates: Die alkalireichen Natriumsilicate gehen bei der Behandlung mit kaltem Wasser ohne Schwierigkeiten in Lösung. Das Natriumzirkonat zerfällt darin zu Ätznatron und einem in kochender 10%iger Salzsäure löslichen Zirkonoxidhydrat. Das 1:1:1-Natriumzirkonsilicat ist gegen kaltes Wasser beständig, geht aber bei der Behandlung mit Salzsäure ebenfalls restlos in Lösung. Etwa vorhandenes ungebundenes Zirkonoxid kann mit Schwefelsäure aufgeschlossen werden, Zirkonsilicat endlich ist gegen den Angriff aller Säuren beständig.

In einem Dreistoffsystem mit hohem Schmelzpunkt und vernachlässigbarer Gasphase können nach völliger Erstarrung im Gleichgewicht nur immer drei feste Phasen vorliegen. In den vier kleinen Schemadiagrammen (Bilder 3a, b und 4a, b) sind nun die wichtigsten theoretischen Möglichkeiten der Koexistenz von Phasen in dem genannten System dargestellt, in den Bildern 3a und b entsprechend dem Diagramm von KRACEK, in den Bildern 4a und b dem des Autors folgend: Links ist immer das  $\text{Na}_2\text{O}$ , rechts das  $\text{ZrO}_2$ , oben das  $\text{SiO}_2$  gelegen, dazwischen die binären und ternären Verbindungen, soweit sie hier interessieren. Die wahrscheinlichsten Konjugationslinien sind eingezeichnet. Es können also — bei Annahme des KRACEKschen Diagramms — entweder (nach Bild 3a)  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{Na}_2\text{ZrSiO}_5 + \text{Na}_2\text{ZrO}_3$  und  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3 + \text{Na}_4\text{SiO}_4 + \text{Na}_2\text{SiO}_3$  zusammen vorkommen oder (nach Bild 3b)  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{Na}_4\text{SiO}_4 + \text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$  und  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3 + \text{Na}_2\text{ZrSiO}_2 + \text{Na}_4\text{SiO}_4$  vorkommen. Nach Bild 2 (D'ANS-LÖFFLER) (1c) können theoretisch (nach Bild 4a)  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7 + \text{Na}_2\text{ZrSiO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5 + \text{Na}_2\text{ZrO}_3 + \text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7$  und  $\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7 + \text{Na}_4\text{SiO}_4 + \text{Na}_2\text{ZrO}_3$  oder (nach Bild 4b)  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{Na}_2\text{ZrSiO}_5 + \text{Na}_2\text{ZrO}_3$ ,  $\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7 + \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{Na}_2\text{ZrO}_3$  und  $\text{Na}_4\text{SiO}_4 + \text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7 + \text{Na}_2\text{ZrO}_3$  vorkommen. Stellt man sich eine beliebige Schmelze her, so kann man nach völligem Erkalten leicht analytisch die im Endzustand (vor dem Zerfall des  $\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ ) vorliegenden Phasen feststellen. Wählt man diese Zusammensetzung so, daß sie innerhalb des Dreiecks  $\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7-\text{Na}_2\text{ZrO}_3-\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$  (nach Bild 4a) und gleichzeitig (nach Bild 3a) in dem  $\text{Na}_4\text{SiO}_4-\text{Na}_2\text{ZrO}_3-$



Bilder 3a und b. Theoretisch mögliche Phasen im alkalireichen Teil des Systems  $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2$  nach KRACEK [3].

$\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$  liegt, dann hat das Alkalisilicat nach fraktionierter Auflösung und Analyse in diesem Gebiet immer die Zusammensetzung  $3 \text{Na}_2\text{O} \cdot 2 \text{SiO}_2$ . (Der untere Zerfallpunkt des  $3 \text{Na}_2\text{O} \cdot 2 \text{SiO}_2$  liegt bei so niedrigen Temperaturen  $402^\circ\text{C}$ , daß eine Reaktion in festem Zustand in „normalen“ Zeiten nicht zu erwarten ist, d. h. das oberhalb dieses Punktes vorliegende Gemisch von  $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$  und  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  bleibt erhalten.) Das  $\text{ZrO}_2$  liegt in diesem Teilgebiet teils als Natriumzirkonat, teils als Natriumzirkonsilicat vor, die analytisch nebeneinander bestimmt werden können. Wäre das Diagramm von KRACEK richtig, so müßte die Zusammensetzung des wasserlöslichen Silicates entweder nach Bild 3b  $2 \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$  ergeben bei gleichzeitiger Anwesenheit von  $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$  und  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ , oder nach Bild 3a dürfte nur  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  und ein Gemisch von  $2 \text{Na}_2\text{OSiO}_2$  und  $1 \text{Na}_2\text{OSiO}_2$  schwankender Zusammensetzung (je nach Ausgangspunkt) vorliegen.

Ferner wurde bei Zugabe von kleinen Mengen Zirkonoxid zu den Schmelzen der Alkalisilicate und Kristallisation ( $\approx 1\%$ ) nach der Methode der fraktionierten Auflösung und Analyse zwischen dem  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  und dem  $\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7$  stets das  $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$  zwischen dem  $\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7$  und dem  $\text{Na}_4\text{SiO}_4$  stets das  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  gefunden. Nur beim reinen  $\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7$  wurden beide Zirkonverbindungen gefunden. Nach KRACEK hätte nach Bild 3 nur das  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  vorliegen müssen, ausgenommen beim reinen  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , oder nach Bild 4 nur das  $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$ , ausgenommen beim reinen  $\text{Na}_4\text{SiO}_4$ , wo ein Gemisch von beiden Zirkonverbindungen gefunden worden wäre.

### 3. Schmelzpunkt von $2 \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$

Der zweite charakteristische Unterschied zwischen den Diagrammen nach KRACEK und D'ANS-LÖFFLER ist der inkongruente Schmelzpunkt des  $2 \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ . Auch ein solcher ist unmöglich, wenn auch der Beweis für diese Behauptung nicht aus der Arbeit des Autors hergeleitet werden kann. KRACEK fand in Zusammensetzungen mit mehr als 60 Mol-%  $\text{Na}_2\text{O}$  stets ähnliche (nicht gleiche!) Haltepunkte bei einer Temperatur um  $1100^\circ\text{C}$ , die nach höheren Alkaligehalten merklich abfielen. Die untersuchten Schmelzen enthielten aber bis zu 4%  $\text{CO}_2 = 9,5\%$  Soda: Er schloß aus diesen Effekten, daß das 2:1-Silicat (anscheinend analog zum 2:1-Silicat

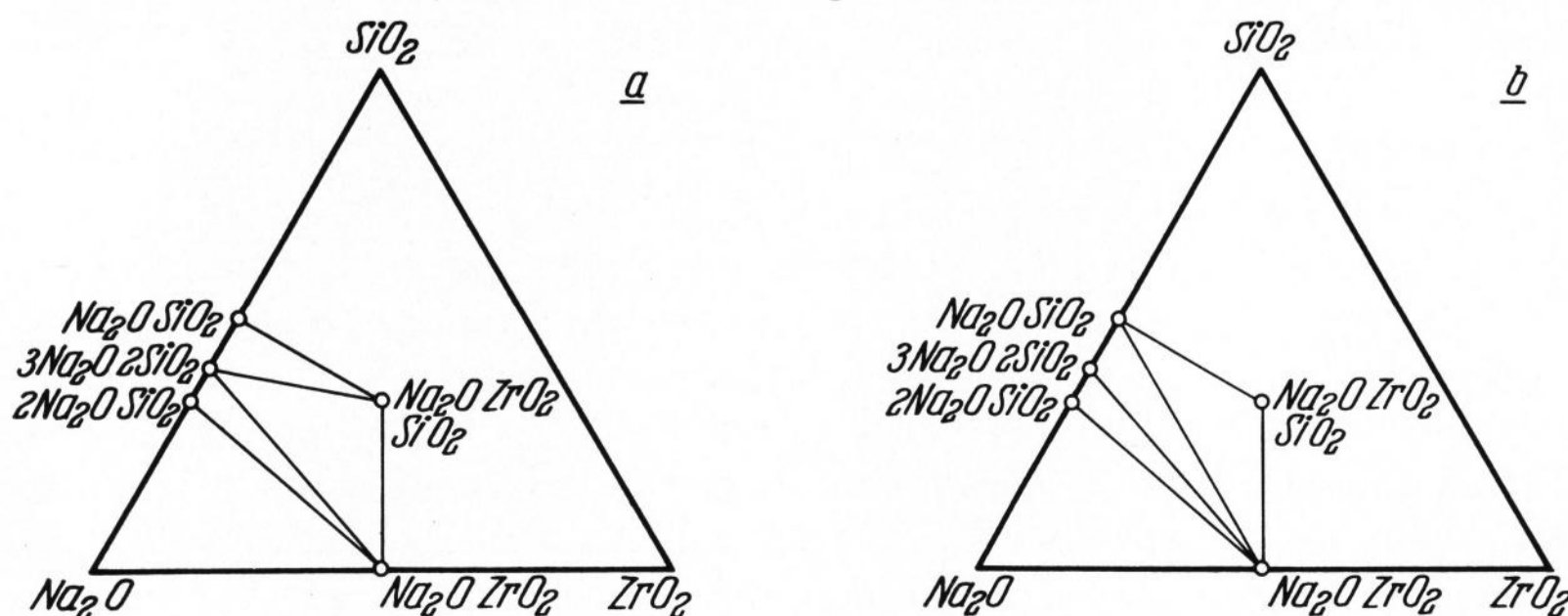
des Lithiums, aber dieser Analogieschluß ist nicht gestattet!) inkongruent schmilzt. Nun lag aber damals schon eine Literaturstelle vor, die den Schmelzpunkt des  $\text{Na}_2\text{O}$  als „bei Rotglut erfolgend“ angab [10]. Neuerdings ist der Schmelzpunkt des  $\text{Na}_2\text{O}$  von BUNZEL und KOHLMAYER [11] zu  $925^\circ\text{C}$  bestimmt worden. An der Richtigkeit dieser Bestimmung kann bei der angewendeten Sorgfalt der Verfasser nicht gezweifelt werden. Das Diagramm von KRACEK verlangt aber einen Schmelzpunkt von erheblich über  $1100^\circ\text{C}$ , der allerdings nicht unbedingt dem  $\text{Na}_2\text{O}$  sondern auch einer alkalireicheren Verbindung zukommen könnte. Eine solche alkalireichere Verbindung als das 2:1-Silicat ist aber von ZINTL und MORAWIETZ [8] als nicht existierend konstatiert worden.

Man muß also eindeutig den Schluß ziehen: Die Deutung der Schmelzeffekte in den stark sodahaltigen Schmelzen durch KRACEK ist eine Fehldeutung. Richtig ist das von D'ANS-LÖFFLER gefundene kongruente Schmelzen, wobei nach der alkalischen Seite selbstverständlich ein Abfall der Punkte primärer Kristallisation erfolgen muß, der dann in einem unterhalb von  $925^\circ\text{C}$  liegenden Eutektikum enden wird.

Bei dieser Art der Linienführung im Diagramm leuchtet auch automatisch die Existenz des Umwandlungspunktes des 2:1-Natriumsilicates bei  $960^\circ\text{C}$  ein, die KRACEK als Temperatur eines Eutektikums zwischen 2:1-Silicat und Soda deutete (siehe unten). Das 2:1-Silicat nach dem Diagramm D'ANS-LÖFFLER hat nach der Seite des 3:2-Silicates eine sehr steile Schmelzpunkterniedrigung. Man kann eine solche also auch nach der Seite des  $\text{Na}_2\text{O}$  erwarten. Beim Umwandlungspunkt müßte diese dann in eine weniger steile übergehen und damit einen normalen Verlauf des Diagramms bis zum Schmelzpunkt des  $\text{Na}_2\text{O}$  gewährleisten.

### 4. Thermische Effekte

Endlich sind noch zwei interessante und wichtige Unterschiede zwischen den beiden hier verglichenen Diagrammen zu erwähnen: Der erste — interessante Punkt — ist die Temperatur des Eutektikums zwischen dem 1:1-Silicat und dem 2:1-Silicat nach KRACEK bzw. dem 3:2-Silicat nach D'ANS-LÖFFLER. KRACEK bestimmte diese Temperatur dadurch, daß er



Bilder 4a und b. Theoretisch mögliche Phasen im alkalireichen Teil des Systems  $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2$  nach D'ANS-LÖFFLER [1,2].

Temperatur-Zeitkurven aufnahm, daraus die Differenz zwischen Ofen- und Substanztemperatur nach der Temperatur auftrag und das Maximum der Differenz als Haltepunkt ansah. Das ist nach WEVER und APEL [12] ein sehr verfängliches Verfahren. Diese Verfasser kommen zu dem Schluß, daß es grundsätzlich keinen exakten Zusammenhang gebe zwischen dem wahren Haltepunkt und der maximalen Differenz zwischen Ofen- und Substanztemperatur. D'ANS-LÖFFLER arbeiteten nach einem anderen Verfahren, das ungleich genauere Werte gibt: Die Schmelzen der betreffenden Zusammensetzung gehören zu denjenigen, deren Keimbildung einen mittleren Wert hat, d. h. aus der kristallkeimfreien Schmelze setzt die Kristallisation nicht ohne merkliche Verzögerung ein, wohl aber aus einer noch Keime enthaltenden. Der folgende Trick überwand die Schwierigkeit: Das nackt eingeschmolzene Thermolement wurde mit seiner Lötstelle nicht wie sonst in dem „thermischen Mittelpunkt“ angebracht, sondern etwas darunter. Der Ofen wurde speziell für diesen Zweck innerhalb gewisser Grenzen leicht in der Temperatur veränderlich gestaltet. Beim Erhitzen des kristallisierten Gemisches zeigte das Thermolement die Temperatur des Eutektikums bis zu dem Punkt, wo unterhalb und um die Lötstelle alles geschmolzen war, aber oberhalb noch genügend Kristalle als Keime vorhanden waren. Zeigte die Substanztemperatur eine kleine Neigung zum Steigen, so wurde die Ofentemperatur schnell um 30 bis 50 grd gesenkt. Dann nahm die Substanz schnell wieder die Temperatur des Eutektikums an und die Ofentemperatur wurde so lange systematisch gesenkt, bis das Thermolement Neigung zeigte, die eutektische Temperatur nach unten zu verlassen. Dann wurde die Ofentemperatur wieder schnell erhöht usw. Man konnte so beliebig lange und sehr genaue Haltepunkte realisieren. Natürlich mußte die Schmelze ziemlich genau die Zusammensetzung des binären Eutektikums haben, die aus den Schmelzpunkterniedrigungen des 1:1- und des 3:2-Silicats leicht extrapoliert werden konnte. Die Temperatur des Eutektikums wurde so zu 1015 °C bestimmt. Die von KRACEK angegebene Temperatur von 1022 °C ist zu hoch.

Der zweite jedoch wichtige Punkt ist die Deutung eines thermischen Effekts bei 960 °C in der Nähe der Zusammensetzung  $2\text{Na}_2\text{O} + 1\text{SiO}_2$ , den sowohl der Autor als auch KRACEK fanden. Der Autor deutet ihn als einen Umwandlungspunkt des 2:1-Silicats, KRACEK als Eutektikum zwischen dem 2:1-Silicat und Soda. Nun hat die Soda einen Schmelzpunkt von etwa 855 °C (im „GMELIN“ sind verschiedene Schmelzpunkte aus neueren Veröffentlichungen verschiedener Verfasser genannt, die alle zwischen 850 und 860 °C liegen [13]). Ein Eutektikum zwischen Soda und 2:1-Silicat kann nur unter 850 °C, nicht aber bei 960 °C, schmelzen. Im Gegenteil, dieser thermische Effekt bei einer Temperatur, die die KRACEKSche Deutung ausschließt, ist dadurch, daß er bei Gegenwart eines Fremdstoffes (Soda) wechselnder Menge stets bei gleicher Temperatur auftrat, ein Beweis für die Deutung des Autors als der Umwandlung einer  $\alpha$ -Phase in eine  $\beta$ -Phase zugehörend.

### 5. Darstellung des alkalischen Teiles des Systems $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$

Wie hat man sich also das System  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  in seinem alkalischen Teil vorzustellen? Gehen wir vom

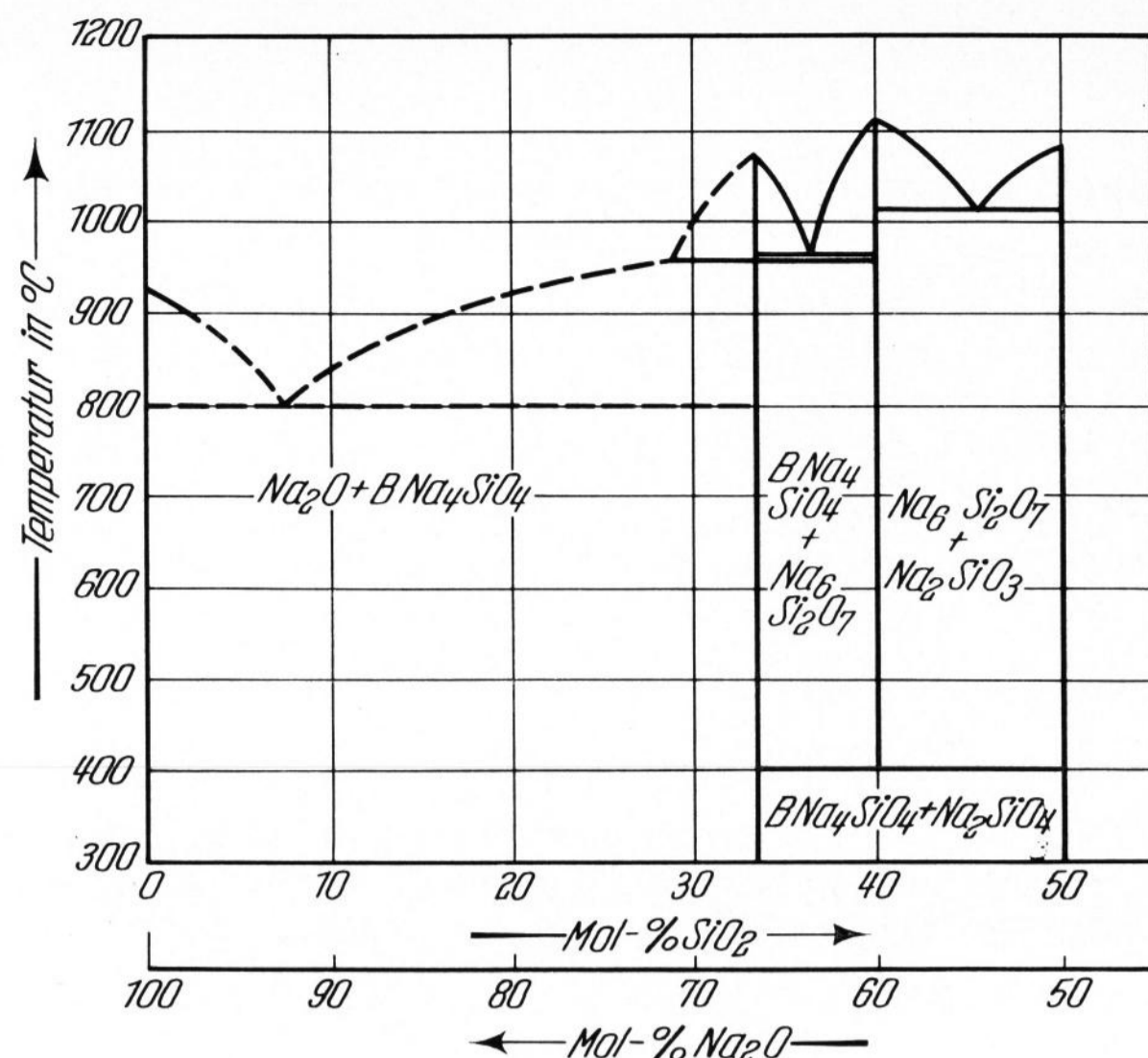


Bild 5. Der alkalische Teil des Systems  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  nach D'ANS-LÖFFLER [1, 2], ZINTL und MORAWIETZ [8] und BUNZEL und KOHLMAYER [11].

Natriumoxid aus: Das schmilzt bei 925 °C. Die Erniedrigung seines Schmelzpunktes durch kleine Mengen  $\text{SiO}_2$  ist nicht bekannt. Aus einem „harmonischen“ Verlauf der Schmelzlinie könnte man eine eutektische Temperatur und Zusammensetzung von etwa 92,5 Mol-%  $\text{Na}_2\text{O}$  und 800 °C erwarten. Nach höheren Gehalten an  $\text{SiO}_2$  steigt — unter Primärausscheidung von  $\beta$ -2:1-Natriumsilicat — die Schmelzpunktkurve an und man kann einen Übergangspunkt von der  $\beta$ - zur  $\alpha$ -Modifikation bei 960 °C und einen Gehalt an  $\text{Na}_2\text{O}$  von etwa 71 Mol-% erwarten. Dann steigt die Schmelzpunktslinie steil an, um bei 1078 °C den kongruenten Schmelzpunkt des 2:1-Silicates zu erreichen. Dann folgt ein Steilabfall zum Eutektikum 2:1- und 3:2-Silicat bei 962 °C und 63,5 Mol-%  $\text{Na}_2\text{O}$ , Anstieg zum kongruenten Schmelzpunkt des 3:2-Silicates bei 1115 °C, dann wiederum ein Steilabfall zum Eutektikum zwischen 3:2- und 1:1-Silicat bei 1015 °C und 54,5 Mol-%  $\text{Na}_2\text{O}$ , Anstieg zum 1:1-Natriumsilicat mit Schmelzpunkt 1088 °C wie in Bild 5 dargestellt. In diesem Diagramm ist der Zerfall des  $\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7$  entsprechend ZINTL und LEVERKUS [9] bei 402 °C eingetragen. Eigene Versuche über diese untere Stabilitätsgrenze wurden nicht ausgeführt.

### 6. Zusammenfassung

Der von KRACEK gegebene alkalische Diagrammteil  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$  kann aus folgenden Gründen nicht als richtig angesehen werden. 1. Es fehlt das bei den Reaktionen im ternären Diagramm  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$  eindeutig auftretende und von ZINTL und MORAWIETZ sowie ZINTL und LEVERKUS bestätigte Silicat  $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ . 2. Der von KRACEK beschriebene inkongruente Schmelzpunkt des Silicates  $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$  paßt nicht mit dem von BUNZEL und KOHLMAYER eindeutig bestimmten Schmelzpunkt des  $\text{Na}_2\text{O}$  zu 925 °C zusammen. 3. Der thermische Effekt bei 960 °C wurde fehlgedeutet. Er kann bei einem Schmelzpunkt der Soda von 855 °C kein Eutektikum zwischen Soda und  $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$  sein, muß aber als Beweis für eine  $\alpha$ - $\beta$ -Umwandlung des  $\text{Na}_4\text{SiO}_4$  angesehen werden.

## 7. Literatur

- [1] LÖFFLER, J.: Untersuchungen im Dreistoffsystem  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{ZrO}_2$ . Inauguraldissertation, Berlin, März 1930.
- [2] D'ANS, J. und LÖFFLER, J.: Untersuchungen im Dreistoffsystem  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{ZrO}_2$ . Z. anorg. allg. Chem. **191** (1930) S. 1.
- [3] KRACEK, F. C.: The system sodium oxide-silica. J. phys. Chem. **34** (1930) S. 1583–1597. [Ref. Glastechn. Ber. **9** (1931) S. 167.]
- [4] EITEL, W.: Physikalische Chemie der Silicate. 2. Aufl. Leipzig: Barth 1941. S. 343. [Ref. Glastechn. Ber. **19** (1941) S. 111.]
- [5] DIETZEL, A.: Zusammenhang zwischen Phasendiagrammen, Reaktionsverlauf und Struktur von Schmelzen. Glastechn. Ber. **40** (1967) S. 378–381.
- [6] LEVIN, E., ROBBINS, C. R. und MCMURDIE, H. F.: Phase diagrams for ceramists. Columbus (Ohio): Amer. ceram. Soc. 1964. [Ref. Glastechn. Ber. **38** (1965) S. 222.]
- [7] GMELIN: Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Aufl. Natrium. Ergänzungsbd. 4. Lief. Weinheim: Verl. Chemie 1966. S. 1466.
- [8] ZINTL, E. und MORAWIETZ, W.: Orthosalze von Sauerstoffsäuren. Z. anorg. allg. Chem. **236** (1938) S. 372 bis 407.
- [9] ZINTL, E. und LEVERKUS, H.: Gleichgewichtsmessungen an Natriumsilicaten. Z. anorg. allg. Chem. **243** (1939) S. 1–13. [Ref. Glastechn. Ber. **18** (1940) S. 53.]
- [10] GÜRTLER, W. und LEITGEBEL, W.: Vom Erz zum metallischen Werkstoff. Leipzig: 1929. S. 347.
- [11] BUNZEL, E. G. und KOHLMAYER, E. J.: Über das thermische Verhalten von Natriumverbindungen, im besonderen von Natriumoxid und Natriumsulfid und ihre Reaktionen mit Metallen. Z. anorg. Chem. **254** (1947) S. 1–63.
- [12] WEVER, F. und APEL, K.: Einige Bemerkungen zur Anwendung der thermischen Analyse. Mitt. Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Eisenforsch., Düsseldorf, **4** (1922) S. 87 bis 94.
- [13] GMELIN: Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Aufl. Natrium. Ergänzungsbd. 3. Lief. Weinheim: Verl. Chemie 1966. S. 1320. (48351)

DK 539.26:666.192.2:546.284-31:549.514.51:535.322.2

## Kleinwinkelbeugung an hochdispersen amorphen Kieselsäuren

VON HANS BRADACZEK, KARL PLIETH UND KARL SCHÜLLER, Berlin

(Mitteilung aus dem Institut für Kristallographie der Freien Universität Berlin)

(Eingegangen am 24. Juli 1968)

Mit Hilfe der Kleinwinkelbeugungsmethode werden die Teilchenradien und die Polydispersitäten von verschiedenen hochdispersen Kieselsäuren bestimmt. Von einer Probe mit genügend kleiner Polydispersität gelingt es, die spezifische Oberfläche zu ermitteln. Der Wert hierfür stimmt befriedigend mit dem nach der BET-Methode bestimmten überein.

Im Rahmen einer Untersuchung von verschiedenen hochdispersen Kieselsäuren war die Frage nach der röntgenografischen Teilchengrößenbestimmung zu behandeln. Die mit monochromatisierten Röntgenstrahlen unter Verwendung eines Counting-Rate-Computers angefertigten Diffraktometeraufnahmen (Bild 1) zeigen, daß im wesentlichen nur mehr oder minder geringe Unterschiede in der Halbwertsbreite des Haupthalos vorlagen. Da mit diesen Angaben keine vernünftigen Aussagen über die tatsächlichen Teilchengrößen zu erhalten waren, schien es angebracht, mit allen Proben Kleinwinkelbeugungsuntersuchungen durchzuführen.

Für die Herstellung der Aufnahmen wurde an einem Quarzplankristall monochromatisierte, durch eine Tantalblende fein ausgeblendete Molybdänstrahlung ver-

wandt (Bild 2). Sie fiel auf eine im Mittelpunkt eines Goniometers befindliche justierte Probe und lieferte das Beugungsbild auf einem im Abstand von 21,5 cm befindlichen fotografischen Film. Der Primärstrahl fänger aus Silberblech von 0,5 mm Dicke befand sich 30 mm vor dem Film. Der Primärstrahl wies eine Länge von 15 mm und eine Halbwertsbreite von 0,2 mm auf. Der kleinste noch beobachtbare Streuwinkel betrug etwa 4 Winkelminuten, so daß die Anordnung ein Auflösungsvermögen von 600 Å besaß.

Die Belichtungszeiten wurden so gewählt, daß die Schwärzungen für die Intensitäten im Maximum der Momentenkurve nie den Wert 0,8 überschritten. Sie lagen damit im linearen Teil der Schwärzungskurve des verwendeten Agfa-Gevaert-Zahnfilmes (Ultra Rapid L).

Die Auswertung der ersten Aufnahmen mit dem Aerosil Standard<sup>1)</sup> erlaubte einen direkten Vergleich mit den entsprechenden, aus elektronenmikroskopischen Daten ermittelten Werten. So wurden aus den elektronenmikroskopischen Messungen ein massenmäßig mittlerer Teilchenradius von  $\bar{x} = 82 \text{ Å}$  und eine Polydispersität von  $g = 0,68$  ermittelt. Die Kleinwinkelbeugung lieferte hierfür gut übereinstimmende Werte mit  $\bar{x} = 69 \text{ Å}$  und mit  $g = 0,71$ . Bild 3 gibt das elektronenmikroskopische Bild der verwendeten Probe wieder.

In den Bildern 4 und 5 werden die Kleinwinkelbeugungsaufnahmen und die dazugehörigen Fotometer- und Momentenkurven von zwei sich stark unterscheidenden Kieselsäuren gezeigt.

Die Vergrößerungen der Aufnahmen und der Fotometerkurve stimmen überein. Bei den unsymmetrischen

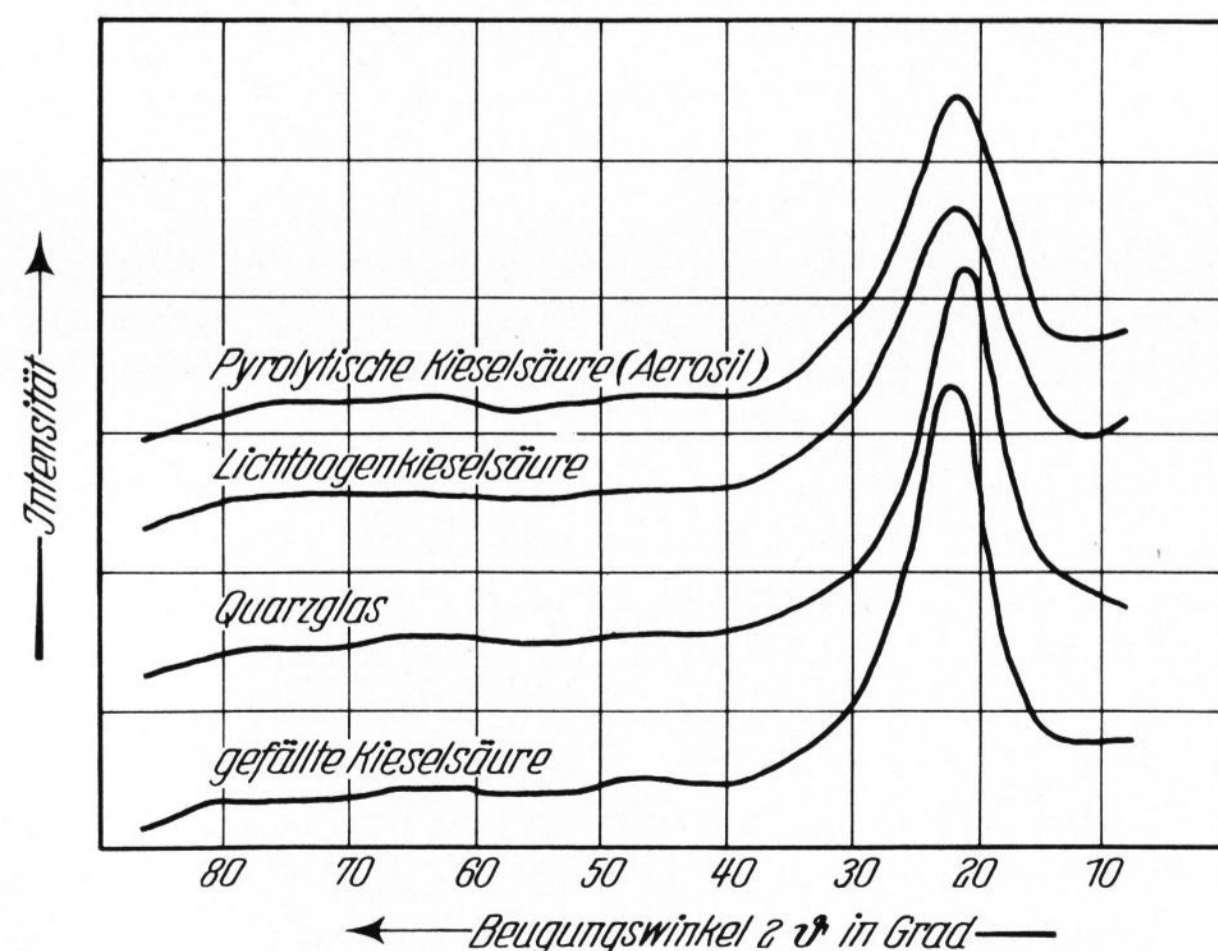


Bild 1. Normale Beugung an unterschiedlich hergestellten amorphen Kieselsäuren.

<sup>1)</sup> Handelsname einer von der Degussa hergestellten feinteiligen Kieselsäure mit glasartigem Charakter.