

FORSCHUNGSBERICHTE
DES WIRTSCHAFTS- UND VERKEHRSMINISTERIUMS
NORDRHEIN-WESTFALEN

Herausgegeben von Staatssekretär Prof. Dr. h. c. Dr. E. h. Leo Brandt

Nr. 515

Prof. Dr. habil. Hans Ernst Schwiete
Dr.-Ing. Christoph Hummel

Institut für Gesteinshüttenkunde der Technischen Hochschule Aachen

Thermochemische Untersuchungen im System SiO_2
und $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$

Als Manuskript gedruckt



SPRINGER FACHMEDIEN WIESBADEN GMBH

1958

ISBN 978-3-663-03758-3 ISBN 978-3-663-04947-0 (eBook)
DOI 10.1007/978-3-663-04947-0

G l i e d e r u n g

1. Vorwort	S. 5
2. Definitionen und Meßmethoden	S. 6
2.1 Die Lösungswärme	S. 6
2.2 Das Lösungskalorimeter	S. 8
2.3 Die Messung der Enthalpie-Temperatur-Funktion . . .	S. 15
3. Untersuchungen über die Abhängigkeit der Lösungswärme von den Versuchsbedingungen	S. 19
4. Versuche zur Bestimmung der Lösungsgeschwindigkeiten . .	S. 25
5. Die Thermochemie der Kieselsäure	S. 30
5.1 Die Bildungswärme des Quarzes	S. 30
5.2 Die Lösungswärme des Quarzes	S. 31
5.3 Lösungs- und Bildungswärme von Kieselglas	S. 36
5.4 Lösungs- und Bildungswärme von Tridymit	S. 38
5.5 Lösungs- und Bildungswärme von Cristobalit	S. 41
5.6 Lösungs- und Benetzungswärme von amorpher Kieselsäure	S. 44
5.7 Gegenüberstellung der Ergebnisse; Stabilitätsverhältnisse bei Raumtemperatur	S. 48
5.8 Thermochemische Untersuchung der Dikieselsäure . . .	S. 50
5.9 Die Wärmetönungen der enantiotropen Kieselsäureumwandlungen	S. 55
5.10 Die Enthalpie-Temperatur-Funktionen der SiO ₂ -Modifikationen	S. 55
5.11 Umwandlungs- und Schmelzwärmen und Stabilitätsverhältnisse als Temperaturfunktionen	S. 58
6. Thermochemische Untersuchungen im binären System Na ₂ O - SiO ₂	S. 62
6.1 Lösungs- und Bildungswärmen der Na-Disilikate . . .	S. 62
6.11 Untersuchung des α-Disilikates	S. 62
6.12 Untersuchung des β-Disilikates	S. 66
6.2 Lösungs- und Bildungswärme des Natriummetasilikates	S. 69
6.3 Lösungswärmen der Gläser im System Na ₂ O - SiO ₂ . . .	S. 70

6.4	Der Einfluß der Hygroskopizität der Wassergläser auf die Genauigkeit in der Bestimmung der Lösungswärmen	S. 73
6.5	Der Einfluß der thermischen Vorgeschichte auf den Enthalpieinhalt der Gläser	S. 74
6.6	Die Enthalpie-Temperatur-Funktion der kristallinen Natriumsilikate	S. 76
6.7	Die Enthalpie-Temperatur-Funktionen der Gläser im System $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$	S. 78
6.8	Die Schmelzwärmen der Na-Disilikate	S. 82
6.81	Die Schmelzwärme des α -Disilikates	S. 82
6.82	Die Schmelzwärme des β -Disilikates	S. 83
6.9	Die Schmelzwärme des Na-Metasilikates	S. 84
6.10	Dynamisch-differenzkalorimetrische Messungen am Na-Disilikat	S. 85
7.	Wärmebedarf zur Darstellung der kristallinen und glasigen Natriumsilikate	S. 87
8.	Die Gitterenergie des SiO_2 und der Na-Silikate	S. 89
9.	Die theoretische Berechnung der Stabilitätsbeziehung zwischen Cristobalit und Tridymit durch RUDDLES DEN	S. 92
10.	Die Abhängigkeit chemischer und physikalischer Eigenschaften der Gläser von ihrer Zusammensetzung	S. 95
11.	Zusammenfassung	S. 103
	Literaturverzeichnis	S. 107

1. Vorwort

Über die Thermochemie der Silikate liegen bereits zahlreiche Arbeiten vor. Die Ergebnisse reichen aber in vielen Fällen noch nicht aus, um die energetischen Verhältnisse innerhalb von Ein- und Mehrstoffsystemen lückenlos und widerspruchsfrei darstellen zu können. Das liegt zu einem Teil daran, daß manche Autoren sich nur eng gefaßte Themen stellen und auf die Verfolgung weiterführender Zusammenhänge verzichten. Zum anderen ist es aber oft grundsätzlich schwierig, die einzelnen speziellen Meßergebnisse verschiedener Laboratorien zu einem sinnvollen Ganzen zu kombinieren, da mehrere Einflußfaktoren, die wir auch im Laufe dieser Arbeit durchdiskutieren müssen, die Meßergebnisse je nach der verwendeten Arbeitsmethode von Fall zu Fall verschieden beeinflussen können.

Die Zustandsschaubilder geben i.a. umfassende und lückenlose Auskunft über alle Gleichgewichtsverhältnisse, die bei den verschiedenen Zusammensetzungen, Temperaturen und Drucken eintreten können. Das Ziel systematischer Forschung muß sein, in ähnlich erschöpfender Weise alle übrigen Phänomene und Eigenschaften der Körper in Abhängigkeit von den genannten Parametern darzustellen.

So ist es z.B. Aufgabe der Thermochemie, die experimentell ermittelten Grundlagen bereitzustellen für die zuverlässige Berechnung aller stattfindenden Wärmetönungen, wenn Zusammensetzung, Druck und Temperatur innerhalb eines Systemes in beliebiger Weise verändert werden. Thermochemische Untersuchungen können aber auch für die Diskussion andersgearteter Probleme fruchtbar werden, die z.B. bei Betrachtung von Stabilitätsverhältnis, Struktur, Bindungsenergie und Bindungstypus auftreten. Auch über die Existenz von Verbindungen können in manchen Fällen Aussagen gemacht werden.

Die angedeuteten Lücken und Widersprüche, die in dem augenblicklich vorliegenden thermochemischen Zahlenmaterial auftreten, sind einwandfrei nur dadurch zu beseitigen, daß innerhalb von Ein- und Mehrstoffsystemen der Verlauf der thermochemischen Größen, wie z.B. spez. Wärme, Enthalpieinhalt, Entropie, Bildungswärme sowie Umwandlungs- und Schmelzwärme, bei systematischer Veränderung der Parameter untersucht wird.

Systematische Untersuchungen machen den Einzelwert dadurch zuverlässiger, daß sie ihn in Zusammenhänge stellen, wobei durch Zufälligkeiten

bedingte Fehler leichter erkannt und beseitigt werden können. Außerdem ist es, wie wir sehen werden, fruchtbringend, die Versuchsergebnisse thermochemischer Messungen unter Berücksichtigung möglichst umfassender naturwissenschaftlicher Gesichtspunkte durchzudiskutieren, wodurch weitere Kriterien für ihre Richtigkeit, außerdem aber andere interessante Einblicke, gewonnen werden können.

Die Thermochemie der Silikate ist durch drei Umstände charakterisiert:

1. Die hauptsächlich interessierenden Reaktionen verlaufen zum Teil bei hohen Temperaturen.
2. Viele der Reaktionen verlaufen träge.
3. Zahlreiche silikatische Verbindungen und Gemische können aus dem Schmelzfluß glasig erstarren.

Hieraus folgt, daß einerseits besondere Anforderungen an die experimentellen Untersuchungsmethoden der silikatischen Reaktionen gestellt sind; andererseits aber können die Untersuchungsergebnisse Ausgangspunkte für interessante Überlegungen, wie z.B. über den glasigen Zustand, werden.

In der vorliegenden Arbeit sollen nach der oben angedeuteten Methodik die thermochemischen Daten im System $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ untersucht und überprüft werden, bei besonderer Berücksichtigung des Glaszustandes. Durch die Anwendung mehrerer Meßmethoden, die sich zum Teil ergänzen, und durch Vergleich mit kritisch beleuchteten Ergebnissen anderer Autoren wird die Zuverlässigkeit der Resultate belegt. Besonderes Gewicht wird auf die Reinheit der untersuchten Substanzen sowie auf ihre röntgenographische Identifizierung gelegt, wobei zum Teil erst kürzlich im Institut für Gesteinshüttenkunde der Technischen Hochschule Aachen durchgeführte Arbeiten und neu- bzw. weiterentwickelte Apparaturen eine wesentliche Grundlage bilden.

2. Definitionen und Meßmethoden

2.1 Die Lösungswärme

Viele Reaktionen in silikatischen Systemen können nicht direkt kalorimetrisch verfolgt werden, weil sie entweder bei zu hohen Temperaturen verlaufen oder weil der Reaktionsverlauf sich zu träge abspielt. In solchen Fällen muß man die gesuchte Wärmetönung auf indirektem Wege ermitteln.