

Prof. Sommer

Schmelzdiagramme höchstfeuerfester Oxyde mit Aluminiumoxyd

Von der
Technischen Hochschule der Freien Stadt Danzig
zur Erlangung der Würde eines Doktors
der Technischen Wissenschaften

genehmigte

D i s s e r t a t i o n

vorgelegt von

Hans Joachim Reusch
aus Siegen

Referent: Prof. Dr. H. v. Wartenberg

Korreferent: Prof. Dr. K. Jellinek

Tag der Promotion: 7. Juni 1932

1 9 3 2

L e o p o l d V o s s i n L e i p z i g

II 38388



*Sonderabdruck
aus der Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie
Band 207 (1932), Heft 1*

Printed in Germany

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig 179

B-ka GPG

D/G-228 / 52

§ 1. In Fortsetzung der Arbeiten über die Schmelzdiagramme hochfeuerfester Oxyde¹⁾, welche bisher wesentlich Systeme mit ZrO_2 behandelten, sollten diejenigen mit Al_2O_3 untersucht werden, von denen eine ganze Reihe mineralogisch und technisch von Interesse sind. Natürlich ist dabei versucht, den Petroleum-Sauerstoff-Gebläseofen zu verbessern, besonders die am meisten beanspruchten Heizrohre aus geschmolzenem Zirkonoxyd durch Spritzen herzustellen. Es gelang auch, durch Beimischung von etwa 5% Leinöl zur ZrO_2 -Stärke-Kleistermasse, sehr schöne Rohre durch Pressen herzustellen, sie erwiesen sich aber beim Brand als etwa viermal weniger dauerhaft als die bisherigen handgemachten, da zahlreiche kleine Querrisse auftraten, die die Anwesenheit von Spannungen zeigten, vermutlich hervorgerufen durch kleine Exzentrizitäten im Mundstück der Presse. Es erwies sich am vorteilhaftesten, den mit 5% Leinöl versetzten Stärkebrei [$\frac{2}{3}$ fein (2500 Maschensieb), $\frac{1}{3}$ grob (300 Maschensieb)] wie bisher auf ein mit Papier umwickeltes Glasrohr zu kneten, zu rollen und durch Durchziehen durch einen Kaliberring zu egalisieren. Diese Rohre wurden dann stehend in zwei aufeinander gestellten Fletscheröfen mit Gasgebläse (8 m³ Luft in $\frac{1}{2}$ Stunde) bis etwa 1500° steigend gebrannt und dann ohne weiteres Vorbrennen in die Öfen eingebaut. Sie wurden dazu unten etwas konisch angeschliffen und in die entsprechend ausgefeilte Bodenplatte eingesteckt und leicht mit ZrO_2 -Schmiere eingedichtet. Oben wurden sie gar nicht verschmiert, so daß sie sich leicht auswechseln ließen. Die Schmelzmaterialien wurden in 2—3 mm dicken Stäbchen, am Ende 1 cm rechtwinklig umbogen, an ZrO_2 -Stäbe geklebt, die mittels eines Wulstes in eine mit einem eingesägten Schlitz versehene ZrO_2 -Platte gehängt wurden. Diese wurde mit

¹⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. **176** (1928), 343; **II. 190** (1930), 178; **III. 196** (1931), 374.

Schraube und Spindel in den Ofen gesenkt, der durch diese Platte einigermaßen abgeschlossen wurde, was die sonst mitunter zu heftige Verdampfung mäßigte. Beobachtet wurde jetzt mit einem Pt, 10 Rh-Spiegel, der durch eine Glasplatte vor herunterfallenden Stückchen geschützt wurde. Vor das mit einer P.T.R.-Wolframbandlampe bis 2100° geeichte Pyrometer konnte bei heißerem Ofen ein kleiner rotierender Sektor mit dem Schwächungsverhältnis $\varphi = 10,1$ geschaltet werden. Der Ofen strahlte als schwarzer Körper, was dadurch nachgewiesen wurde, daß blankes, chemisch reines Platin bei 1770° schmolz, der gesetzlichen Skala entsprechend, alle Temperaturen sind also wahr.

Als Al_2O_3 kam durchweg α -Korund in Anwendung, welcher aus dem reinen „Veral“ der Lautawerke durch Mahlen in einer Stahlkugelmühle, Waschen mit HF und Wasser und Sieben als schneeweißes Pulver gewonnen war. Die zugesetzten Oxyde sind im folgenden nach den Gruppen des periodischen Systems angeordnet.

Die Messungen sind nur graphisch dargestellt, wobei die Länge eines Striches die Schwankungsbreite der mindestens drei Einzelmessungen darstellt, die Kreise die am Heruntersinken des absteigenden Stäbchenschenkels erkennbaren Erweichungspunkte. Wenn nichts anderes gesagt, sind sämtliche Mischungen nach dem Schmelzen analysiert, die Verdampfungsverluste also berücksichtigt. Die teilweise überaus harten Substanzen wurden in einem Mörser aus Widiametall (freundlichst von der Studiengesellschaft Osram zur Verfügung gestellt) gepulvert und durch leichtes Erwärmen mit verdünnter HF-HNO₃ von Metallspuren gereinigt.

§ 2. Zur Deutung der aufgestellten Schmelzdiagramme sind folgende allgemeine Überlegungen notwendig. Naturgemäß sind in den Systemen mit Metalloxyden $\text{R}^{\text{II}}\text{O}$ die bekannten Spinelle $\text{R}^{\text{II}}\text{O}$, Al_2O_3 zu erwarten, für welche diese Arbeit die Schmelzpunkte und etwaige Stabilitätsverhältnisse neu bringt. Ein Teil dieser Spinelle ließ sich allerdings nicht untersuchen, wie von ZnO, CdO wegen der zu großen Flüchtigkeit, oder von FeO, MnO wegen der oxydierenden Atmosphäre, oder Dissoziation der Oxyde wie CuO.

Die Systeme können nun kompliziert werden durch die Fähigkeit der regulären Spinelle, anscheinend nicht isomorphe Oxyde wie Al_2O_3 , Fe_2O_3 zu lösen. Speziell der Hauptspinell, der auch als künstlicher Edelstein hergestellt wird, MgOAl_2O_3 , kann mindestens 4 Mol Al_2O_3 als Mischkristall einbauen, wie schon aus dem Schmelzdiagramm von RANKIN und MERWIN¹⁾ hervorging und sehr ausführlich von

¹⁾ G. A. RANKIN u. H. E. MERWIN, Z. anorg. u. allg. Chem. **96** (1916), 291.

RINNE¹⁾ und BILTZ²⁾ diskutiert ist. Da Al_2O_3 -reicher und normaler Spinell sich im Debye-Schererdiagramm nicht unterscheiden, kann sich nicht der normale hexagonale α -Korund, sondern, einer Idee von V. M. GOLDSCHMIDT folgend, die reguläre γ - Al_2O_3 lösen. Diese ist stets instabil und geht nach verschiedenen Autoren verschieden von 900—1200° (Geschwindigkeitsphänomen!) irreversibel in α -Korund über. Tagelang bei 800—1000° getemperte Al_2O_3 -reiche Spinelle schießen Trübungen von Korund aus. Diese γ - Al_2O_3 hat ein Molvolumen von 28,5 bis 29,8, Korund von 25,7. In den Spinellen sowie den Al_2O_3 -reichen Spinellen hat ihrer Dichte nach aber die Al_2O_3 das Molvolumen 28,5, also der γ - Al_2O_3 entsprechend. Nur bei BeO- und ZnO- Al_2O_3 hat die Al_2O_3 25,7 (wenn man nicht nach GOLDSCHMIDT in ihnen dem BeO und ZnO eine reguläre Modifikation zuschreibt). BILTZ überträgt diese Auffassung auch auf die Fe_2O_3 - und Cr_2O_3 -Spinelle, so daß man in ihnen als Bauteil das oberhalb etwa 750° instabile, reguläre, ferromagnetische, weiträumigere γ - Fe_2O_3 annehmen darf. In der Tat haben dann auch CLARK, ALLY und BADGER³⁾ gefunden, daß die Ferrite von Mg, Fe, Mn ferromagnetisch sind, der von Zn dagegen paramagnetisch, d. h. daß in Kombination mit ZnO das Fe_2O_3 in bezug auf den Magnetismus dieselbe Ausnahmestellung einnimmt wie das Al_2O_3 in bezug auf die Räumigkeit. Diese verschiedenartigen Erscheinungen des Röntgendiagramms, des Molvolumens und des Magnetismus sprechen also in der Tat dafür, daß durch die Platzbedingungen im Spinell die Umwandlung und der Einbau einer sonst unbeständigen Al_2O_3 -Modifikation in die Spinelle als solche und im Überschuß als Mischkristall erfolgen kann, die man dann also in allen Schmelzdiagrammen auf der Al_2O_3 -Seite erwarten kann. Leider ist die von uns benutzte Methode des am Schmelzstäbchen freihängenden Tropfens nicht günstig zur Beobachtung der Erweichungspunkte oder Aufnahme der Soliduskurve, indem auch die breiartige Konsistenz von in wenig Eutektikum sich ausscheidenden einfachen Kristallen eine Erweichung erst hoch über der eigentlichen Eutektikumtemperatur bemerken lassen kann, so daß man nicht sicher sein kann, ob dieser Fall vorliegt oder Punkte der Soliduskurve eines Mischkristalls. Es kann deshalb diesen Punkten kein entscheidender Wert beigelegt werden.

1) F. RINNE, Neues Jahrb. Mineral. 58, Beilage A (1928), 43—108.

2) W. BILTZ u. A. LEMKE, Z. anorg. u. allg. Chem. 186 (1930), 373.

3) G. L. CLARK, A. ALLY u. A. E. BADGER, Am. Journ. Science (Silliman) 22 (1931), 539.

§ 3. Die Alkalioxyde können nicht in Schmelzdiagrammen untersucht werden, da sie selbst instabil und jedenfalls zu flüchtig sind. Von der ersten Gruppe kommt nur in Frage Li_2O und Cu_2O , von denen das erste bereits von BALLÓ und DITTLER¹⁾ untersucht wurde, wenn auch unbefriedigend durch Musterung von Dünnschliffen. Bekannt²⁾ ist ferner das durch Fällung von Al^{+++} -Lösungen mit $\text{LiCl} + \text{NH}_3$ unlöslich und einheitlich (eine quantitative Bestimmung von Li ermöglichende) ausfallende $2\text{Li}_2\text{O} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$. Bei den Versuchen wurde teils von Mischungen von Li_2CO_3 und Al_2O_3 , teils von dieser Verbindung ausgegangen. Die Carbonatmischung mußte erst längere Zeit bei 1000°C vorgeglüht werden zur Abspaltung der CO_2 , da sonst nur überaus dünnflüssige Schmelzen ohne Angriff des Al_2O_3 entstanden. Stets verschwand aber in der Nähe des Schmelzpunkts das Li_2O . Mischungen mit 5% Li_2O enthielten nach 1 Minute bei 2015° nur noch

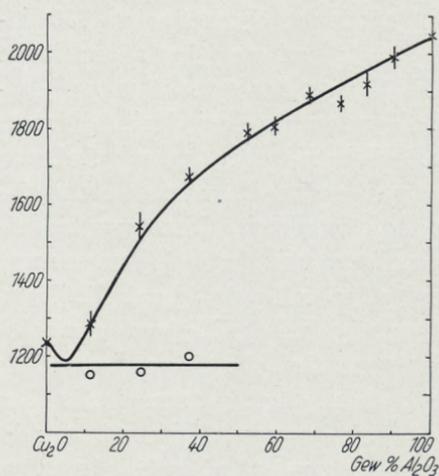


Fig. 1

2% davon, die Verbindung mit 10,5% Li_2O schmolz unter vorheriger Zersetzung bei 1970° , enthielt dann aber nur noch 5% Li_2O . Das Li_2O ist also auch zu flüchtig.

Cu_2O . Ziemlich unerwarteterweise ließen sich aber die Mischungen des Cu_2O bis 1950° erhitzen, wobei die Verdampfung des Cu_2O (aus der Differenz der synthetischen und analytischen Zusammensetzung festzustellen) erst von etwa 1600° an stark bemerkbar wurde. Die rotbraunen Perlen

wurden mit KHSO_4 aufgeschlossen, die Lösung mit NH_3 übersättigt und das Cu herauselektrolysiert. CuO ist längst instabil bei den Beobachtungstemperaturen, infolgedessen ist auch trotz der oxydierenden Atmosphäre der röntgenographisch ausgemessene Spinell Al_2O_3 , CuO nicht in dem Diagramm zu finden. Das Cu_2O schmolz bei 1230° , in Übereinstimmung mit älteren Beobachtungen.³⁾ Das Dia-

1) R. BALLÓ u. E. DITTLER, Z. anorg. Chem. **76** (1912), 61.

2) J. T. DOBBINS u. J. P. SANDERS, Journ. Am. chem. Soc. **54** (1932), 178.

3) R. RUER u. M. NAKAMOTO, Rec. P. B. **42** (1923), 675.

gramm (Fig. 1) zeigt, daß Al_2O_3 und Cu_2O nicht mischbar sind und ein Eutektikum bei 1160° geben.

§ 4. **BeO.** Das chemisch reine BeO von de Haen schmolz wie früher¹⁾ bei $2530 \pm 30^\circ$.

Zur Analyse wurden die gepulverten Schmelzkugeln mit NaHSO_4 aufgeschlossen, Al^{+++} und Be^{++} mit NH_4OH gefällt, dann durch mehrmaliges Dekantieren auf dem Wasserbade mit $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ das Be^{++} in Lösung gebracht, abfiltriert und mit HCl der Niederschlag nochmals gelöst, wieder ausgefällt und schließlich mit $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ausgewaschen. Wie Vergleichsbestimmungen zeigten, geht das $\text{Be}(\text{OH})_2$ schwer in Lösung und kann nur durch wiederholtes Dekantieren und Umfällen quantitativ von $\text{Al}(\text{OH})_3$ getrennt werden.

Da auch die höchst schmelzende Mischung (bei 2240°) in Analyse und Synthese nur einen Verlust von 1% BeO zeigte, die Verdampfung also zu vernachlässigen ist, wurden die tiefer schmelzenden Mischungen nicht dieser sehr umständlichen Analyse unterworfen. Das Diagramm (Fig. 2) zeigt ein einfaches Eutektikum bei 1890° und keine Spur einer Verbindung. In der Natur kommt aber der Chrysoberyll BeOAl_2O_3 vor. Um diesen

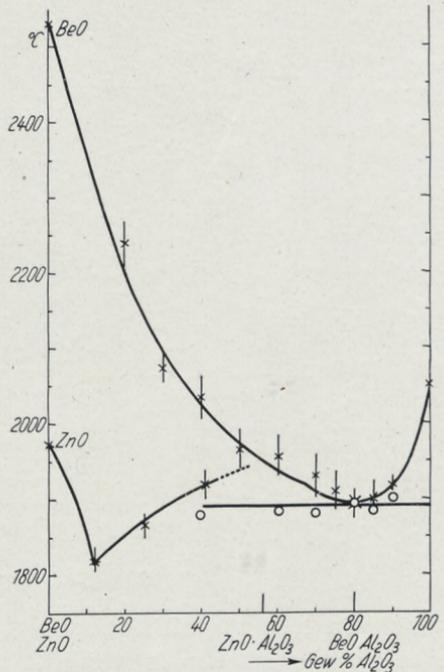


Fig. 2

Widerspruch aufzuklären, wurden möglichst reine natürliche Kristalle gepulvert, zu Stäbchen geformt und bei 1880° geschmolzen, also bei der Temperatur des Eutektikums. Reinigung mit HCl , HNO_3 – HF machte das Pulver weiß, änderte aber nicht den Schmelzpunkt, obgleich die Schmelzkugeln schwarz waren. Herr BÜSSEM (Kaiser-Wilhelm-Institut für Silikatforschung, Berlin-Dahlem) war so freundlich, Debye pulver-Röntgenaufnahmen von natürlichem geschmolzenem und ungeschmolzenem Chrysoberyll zu machen, wobei in 44 Linien

¹⁾ H. v. WARTENBERG u. H. WERTH, Z. anorg. u. allg. Chem. **190** (1930), 178.

kein Unterschied festzustellen war und im geschmolzenen weder die Korund- noch Beryllinien auftraten. Der Chrysoberyll schmilzt also inkongruent. In der Natur kristallisiert er aus den fast 1000° tiefer schmelzenden Pegmatiten, künstlich ist er auch nur in bei höchstens 1500° schmelzenden Flüssen mit Fluoriden, Boraten usw. hergestellt.¹⁾ Wie in § 2 erwähnt, ist anormalerweise im Chrysoberyll das Al_2O_3 als α -Korund dem Molekularvolumen nach enthalten. Es scheint dieses sowie seine Instabilität beim Schmelzen mit dem abnormen kleinen Ionenradius des Be^{++} ($0,36 \cdot 10^{-8}$ cm) zusammenzuhängen.

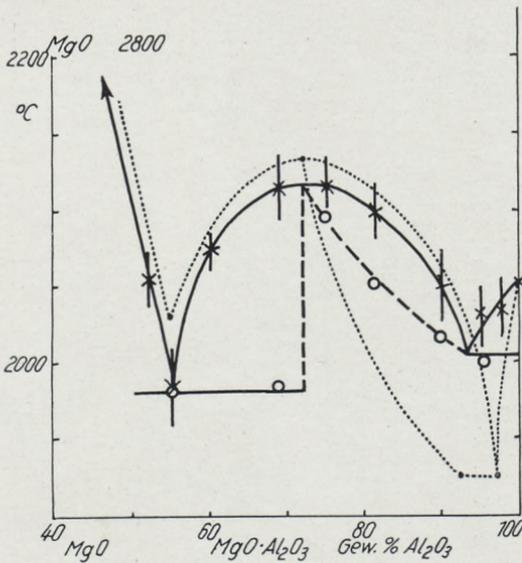


Fig. 3

§ 5. **MgO.** MgO wurde durch Glühen reinsten Kahlbaumschen MgCO_3 gewonnen. Einige Schwierigkeiten bereitete die Anheftung der Schmelzstäbchen an die ZrO_2 -Haltestäbchen, da sich dabei ein leicht schmelzendes Eutektikum bildete. Durch Zwischenschalten von 1 cm langen ThO_2 -Stäbchen wurde dieser Übelstand behoben. Zur Analyse wurde nach dem Aufschluß das Al^{+++} mit NH_3 bei Gegen-

wart von NH_4Cl gefällt. Das MgO resultierte aus der Differenz. Das System ist bereits von RANKIN und MERWIN²⁾ untersucht, deren Kurven punktiert in das Diagramm (Fig. 3) eingezeichnet sind. Die Resultate decken sich innerhalb der beiderseitig angegebenen Fehlergrenzen (Schmelzpunkt des Spinells MgOAl_2O_3 hier $2115 \pm 20^\circ$, bei RANKIN und MERWIN $2135 \pm 20^\circ$). Bei diesem System war besonders deutlich die Mischkristallbildung auf der Al_2O_3 -Seite zu beobachten (vgl. § 2). Das Eutektikum liegt bei RANKIN allerdings 75° tiefer. Die RANKIN'sche Kurven für β -Korund sind nicht mit eingezeichnet.

1) C. DOELTER u. H. LEITMEIER, Handb. d. Mineralchemie **III**, 2 (1926), 513.

2) G. A. RANKIN u. H. E. MERWIN, Z. anorg. u. allg. Chem. **96** (1916), 291.

§ 6. Erdalkalioxyde. Das System $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ mit seinen relativ niedrigen Schmelzpunkten ist bereits gut bekannt¹⁾ und daher nicht neu untersucht. Das Diagramm ist klein in die Ecke des SrO -Bildes gezeichnet und in der letzten Übersichtsfigur mit aufgeführt. Es bestehen die Verbindungen:

	Schmelzpz.		Schmelzpz.
$3\text{CaOAl}_2\text{O}_3$	1535 ⁰	$5\text{CaO}3\text{Al}_2\text{O}_3$	1455 ⁰
CaOAl_2O_3	1600 ⁰	Eutektikum	1395 ⁰
Eutektikum	1405 ⁰	$3\text{CaO}5\text{Al}_2\text{O}_3$	1720 ⁰

SrO und BaO. Bei der Luftempfindlichkeit von SrO mußten die Stäbchen (wieder unter Zwischenschaltung von ThO_2 aufgehängt) aus reinstem SrCO_3 hergestellt und etwa 10 Minuten bei 1300⁰ im Ofen selbst decarbonisiert werden, da das Carbonat bei 1260⁰ bis 1290⁰ völlig dissoziiert.²⁾ Bei zu schnellem Erhitzen schmolzen die Gemenge bis 150⁰ tiefer und brausten nachher beim Lösen in HCl auf. Trotz dieser Vorsichtsmaßregeln sind die Schmelzpunkte der Mischungen mit über 60% SrO offenbar ganz verfälscht (Fig. 4) und die in diesem Gebiet nach Analogie mit CaO zu erwartenden Verbindungen ließen sich weder nachweisen noch auch leugnen. Die primitive Methode des freihängend schmelzenden Stäbchens versagt hier eben. Das Diagramm zeigt sicher nur die Spinellverbindung, die bei 2015⁰ schmilzt. Der Schmelzpunkt von SrO ist nach SCHUMACHER³⁾ zu 2430⁰ angenommen. Ähnliches gilt von BaO,

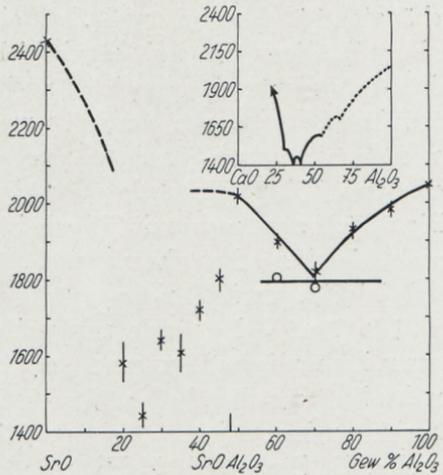


Fig. 4

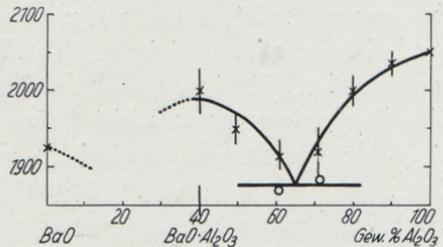


Fig. 5

¹⁾ E. S. SHEPHERD u. G. A. RANKIN, Z. anorg. Chem. 68 (1910), 370.

²⁾ GMELIN's Handbuch, Nr. 29, Sr. 194.

³⁾ E. E. SCHUMACHER, Journ. Am. chem. Soc. 48 (1926), 396.

aus dem die CO_2 noch viel schwieriger auszutreiben war. Auch hier zeigt das Diagramm (Fig. 5) mit Sicherheit nur die bei $2000 \pm 40^\circ$ schmelzende Verbindung BaOAl_2O_3 . Die Verbindung $2\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ von ZULKOWSKI¹⁾ konnte weder bewiesen noch widerlegt werden. Der Schmelzpunkt von BaO ist wieder von SCHUMACHER bestimmt.

§ 7. **ZnO.** Bei der leichten Verdampfbarkeit des ZnO waren über 1900° schmelzende Mischungen nicht mehr zu untersuchen. Auch die tiefer schmelzenden Proben mußten in den etwas überhitzten Ofen gehängt und rasch niedergeschmolzen werden. Die Abkühlung durch die Verdampfung war so groß, daß z. B. in einen 2100° heißen Ofen gehängte Stäbchen mit viel ZnO eine Temperatur von 1800° annahmen²⁾, diese eine Zeitlang behielten und dann bei 2050° , dem Al_2O_3 -Schmelzpunkt, schmolzen, nachdem alles ZnO herausgedampft war. Der Schmelzpunkt des ZnO wurde mit BUNTING³⁾ zu $1975 \pm 25^\circ$ angenommen. Für die Analysen wurde das Zn nach dem NaHSO_4 -Aufschluß mit K_3FeCN_6 nach dem Tüpfelverfahren titriert. Das Diagramm (Fig. 2) läßt zwar nicht mit Sicherheit die Spinellverbindung erkennen, macht sie aber sehr wahrscheinlich. CdO ist nicht untersucht, da es noch leichter als ZnO verdampft.

§ 8. **La₂O₃.** Es wurde rein weißes Oxyd von de Haen benutzt, dessen hydraulische Eigenschaften aber mit Stärke geformte Häkchen an der Luft zerfallen ließen. Durch Tränkung mit Bakelit nach dem Trocknen gelang es jedoch, haltbare Stäbchen zu erhalten. Zur Analyse wurden die Perlen mit NaHSO_4 aufgeschlossen, der Schmelzkuchen in verdünnter Salzsäure gelöst und mit NH_3 fast neutralisiert. Nach Zugabe von Oxalsäure und mehrstündigem Absetzenlassen des Oxalats wurde letzteres im elektrischen Ofen bei 1100° zu La_2O_3 verglüht und gewogen. Im Filtrat wurde durch Fällung mit NH_3 das Al^{+++} bestimmt. Eine Verdampfung war nicht festzustellen. Eine Analyse war aber nötig, da das Ausgangsmaterial mehrere Prozent Wasser enthielt. Das La_2O_3 schmolz bei $2315 \pm 25^\circ$ zu einer schwach hellbraunen, durchsichtigen Perle; die Mischungen mit Al_2O_3 waren ebenfalls gelblich bis hellbraun und zerfielen beim Liegen an der Luft allmählich, zum Zeichen, daß das hydraulische La_2O_3 als solches in ihnen enthalten war. In der Tat zeigt auch das Diagramm (Fig. 6) ein einfaches Zusammenschmelzen mit einem Eutektikum bei 1870° .

¹⁾ K. ZULKOWSKI, vgl. GMELIN-KRAUT II, 2 (1909), 679.

²⁾ Nach F. FREISER [Metall u. Erz 26 (1929), 280] liegt der Sublimationspunkt von ZnO bei $1800-1850^\circ$.

³⁾ E. N. BUNTING, Journ. Amer. ceram. Soc. 13 (1929), 5; Bur. of Stand. Res. Journ. 4 (1930), 131.

§ 9. Ga_2O_3 . Das Galliumoxyd ist einer der wenigen Stoffe, welche mit Al_2O_3 isomorph sind, wenigstens bis 450° als $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$, und daher Mischkristalle bilden könnten. Es kommen sonst nur noch in Frage¹⁾: Fe_2O_3 , Ti_2O_3 , V_2O_3 , Rh_2O_3 , Cr_2O_3 . Von diesen ist aber bei den hohen Temperaturen nur noch Cr_2O_3 und teilweise Ti_2O_3 beständig. Das jetzt leicht erhältliche²⁾ Ga_2O_3 wurde deshalb zur Ergänzung zugezogen. Es wurde hergestellt durch Auflösen des reinen Metalls in HNO_3 und Glühen des Nitrats.

Zur Analyse wurden die leicht pulverisierbaren milchweißen Schmelzkugeln mit NaHSO_4 aufgeschlossen, in etwa 300 cm^3 Wasser gelöst und mit 10 cm^3 verdünnter Kupferronlösung versetzt.³⁾ Der Niederschlag wurde durch ein Filter mit Platinkonus abgesaugt, gewaschen und geglüht. Ein größerer Säurezusatz, wie von MOSER erwähnt, machte den Niederschlag löslich. Aus dem mit H_2O_2 versetzten eingedampften Filtrat wurde das Al^{+++} aus essigsaurer Lösung mit NH_3 gefällt. Probeanalysen mit ungeschmolzenen Mischungen gaben sehr gute Resultate. Die Synthesen stimmten gut mit

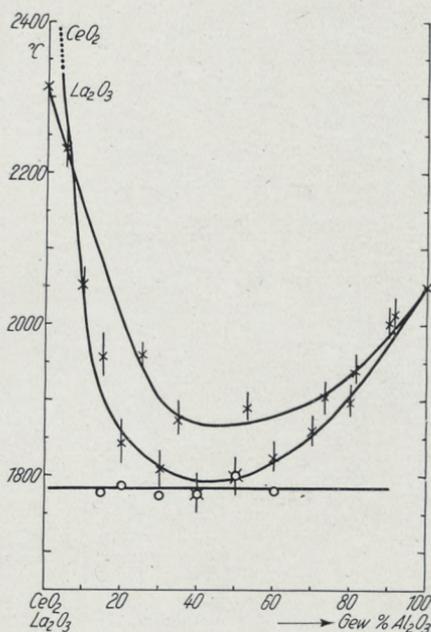


Fig. 6

den Analysen überein, so daß Ga_2O_3 bis 2050° noch nicht merklich verdampft. Es schmilzt bei $1740 \pm 25^\circ$.

Herr V. M. GOLDSCHMIDT hatte die Freundlichkeit, die Schmelzproben röntgenographisch und mikroskopisch zu untersuchen mit folgendem Ergebnis. Auf der Al_2O_3 -Seite bis etwa 90% Al_2O_3 sind ausgeschieden einachsige Mischkristalle aus α -Korund mit dem über 450° instabilen $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$, auf der Ga_2O_3 -Seite dagegen bis etwa 50% zweiachsige Mischkristalle des hochtemperaturbeständigen $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ mit Al_2O_3 . Beide Mischkristalle sind primär ausgeschieden.

¹⁾ Nach LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH, 2. Erg.-Bd., S. 609.

²⁾ Von Vereinigten Fabriken zu Leopoldshall, Aschersleben.

³⁾ L. MOSER u. A. BRÜCK, Monatsh. Chem. 51 (1929), 325; Ber. Akad. Wien

Die beiden Mischkristallgebiete sind zwischen etwa 50 und 90% Al_2O_3 durch eine Mischungslücke getrennt (Typus IV, B. ROOZEBOOM.¹) Neben diesen Mischkristallen existieren im mittleren Gebiet beim

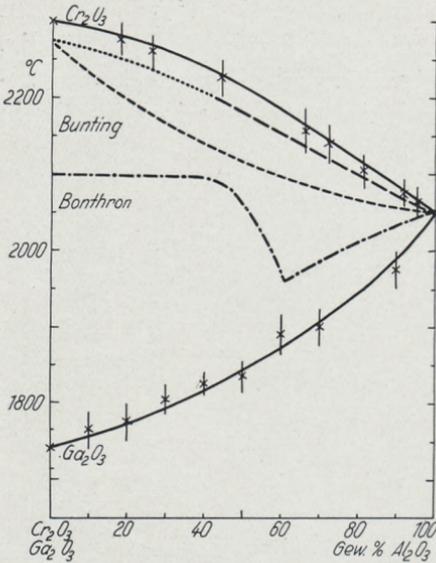


Fig. 7

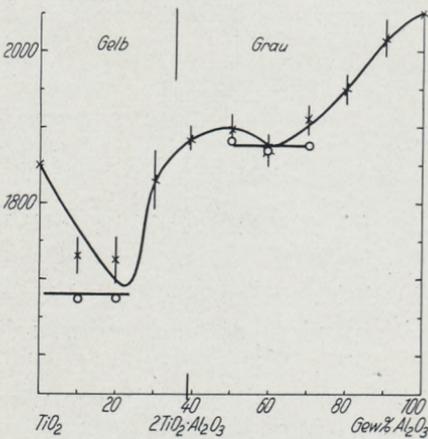


Fig. 8

Abkühlen entstandene Umlagerungen dieser primär gebildeten Mischkristalle. Dabei sind aus den an zweiter Stelle erwähnten β - Ga_2O_3 -Mischkristallen solche von der ersten Sorte aus α - Ga_2O_3 entstanden. Das gezeichnete Diagramm (Fig. 7) gibt nur empirisch den Verlauf der Liquiduskurve. Eine genauere Darstellung des Systems wird von seiten Herrn GOLDSCHMIDT's erfolgen.

§ 10. SiO_2 und TiO_2 . Bei SiO_2 sind die Verbindungen $\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$ (Schmelzpunkt 1816°) durch SHEPHERD und RANKIN²) als Sillimanit und $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ (inkongruenter Schmelzpunkt 1810°) durch BOWEN und GREIG³) als Mullit wohl bekannt. Das Titanoxyd spaltete, wie früher von uns beschrieben⁴), von 1800° ab Sauerstoff ab, so daß die höher schmelzenden Mischungen grau wurden, aber nicht so schwarz wie in Kombination mit ZrO_2 , wo keine Verbindung mit TiO_2 stattfindet. Die Schmelzkugeln, die sich sehr leicht pulvern ließen, wurden mit NaHSO_4

¹) B. ROOZEBOOM, Z. phys. Chem. **30** (1899), 407, Fig. 11.

²) E. S. SHEPHERD u. G. A. RANKIN, Z. anorg. Chem. **68** (1910), 370; G. A. RANKIN, Z. anorg. Chem. **92** (1915), 223.

³) N. L. BOWEN u. J. W. GREIG, Journ. Am. ceram. Soc. **7** (1924), 238; Journ. Science (5) **213** (1927), I u. 133.

⁴) H. v. WARTENBERG u. W. GURR, Z. anorg. u. allg. Chem. **196** (1931), 376.

aufgeschlossen und das TiO_2 durch Kochen der essigsäuren Lösung ausgefällt, der Niederschlag noch einmal mit Soda aufgeschlossen und noch einmal aus essigsaurer Lösung gefällt (Methode von GOOCH). Eine Verdampfung von TiO_2 war nicht zu beobachten. Das Diagramm (Fig. 8) zeigte offenbar nur eine Verbindung $2\text{TiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$ (61,0% TiO_2), die bei 1900° schmilzt.

§ 11. **ZrO₂** und **SnO₂** und **PbO**. ZrO_2 bildet, wie früher beschrieben¹⁾, keine Verbindung, sondern nur ein bei 1920° schmelzendes Eutektikum (Figur in der Zusammenstellung am Schluß). SnO_2 ließ sich nicht untersuchen, da es aus allen Mischungen, wie schon früher festgestellt²⁾, leicht verdampfte. Dasselbe gilt für PbO .

§ 12. **CeO₂**. Das Oxyd wurde durch Glühen reinen Oxalats als blaßgelbes Pulver erhalten. Die Schmelzkugeln waren schon bei der Eutektikumtemperatur 1885° blaugrau, so daß schon so tief die Reduktion zu Ce_2O_3 anfangt, die beim ZrO_2 ³⁾ erst von 2300° ab zu beobachten war. Die Dissoziation wird offenbar durch Schmelzung erleichtert und da die Al_2O_3 -Gemische 500° tiefer schmelzen, findet eben dann schon Dissoziation statt, wenn auch geringfügigere. Während sich beim ZrO_2 durch Glühen bei 1000° und Wiederoxydation ein Reduktionsgrad von etwa 50% bei 2300° feststellen ließ, fand sich hier nur einer von etwa 15% (z. B. Mischung mit 50% Al_2O_3 nahm beim Glühen um 0,36% an Gewicht zu, während bei völliger Reduktion 2,4% zu erwarten gewesen wären).

Zur Analyse³⁾ wurden die Kugeln nach dem oxydierenden Glühen mit HCl und SnCl_2 gekocht, wobei das CeO_2 in Lösung ging, das Al_2O_3 zurückblieb und gewogen wurde. Die Differenz ergab CeO_2 .

Das Diagramm (Fig. 6) zeigt im Gegensatz zu dem mit ZrO_2 einen so einfachen Verlauf, daß die kleine Reduktion nicht wesentlich störend gewirkt haben kann. Der Schmelzpunkt von CeO_2 wurde, wie früher⁴⁾, auch bei 2600° nicht erreicht. In der Tat kann man aus der Analogiestellung des vierwertigen Ce im periodischen System folgern, daß der Schmelzpunkt sehr hoch liegen muß, entsprechend der Reihe: ZrO_2 2690° , CeO_2 ?, HfO_2 2810° , ThO_2 etwa 3050° . Ebenso

¹⁾ H. V. WARTENBERG, H. LINDE u. R. JUNG, Z. anorg. u. allg. Chem. **176** (1928), 359.

²⁾ H. V. WARTENBERG u. W. GURR, Z. anorg. u. allg. Chem. **196** (1931), 379.

³⁾ R. S. MEYER u. O. HAUSER, Analyse der seltenen Erden. (1912), 75.

⁴⁾ H. V. WARTENBERG u. W. GURR, Z. anorg. u. allg. Chem. **196** (1931), 379.

wie bei ThO_2 bewirkt schon ein kleiner Zusatz von Al_2O_3 eine Schmelzpunktsänderung von 1000° .

§ 13. **ThO₂**. Das Oxyd war als „reinst“ von der Auergesellschaft bezogen. Da die beobachteten Schmelzpunkte durchweg relativ niedrig lagen, wo an keine Verdampfung zu denken war, und die Schmelzperlen ausgezeichnet glatt und dicht erschienen gegenüber dem porösen Aussehen bei Verdampfung einer Komponente, wurde von Analysen

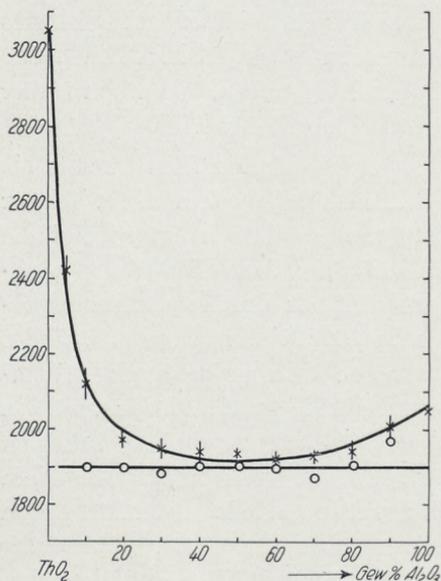


Fig. 9

abgesehen. Das weder Verbindungen noch Mischbarkeit anzeigende Diagramm (Fig. 9) zeigt ein über das ganze Mischungsintervall reichendes bei 1920° schmelzendes Eutektikum mit 40% ThO_2 . Besonders bemerkenswert ist, wie schon ganz geringfügige Al_2O_3 -Mengen den extremen Schmelzpunkt des ThO_2 (etwa 3050°) um Hunderte von Graden herabdrücken.

§ 14. **Cr₂O₃**. Das Oxyd wurde durch Abbrennen reinsten Ammoniumbichromats alkalifrei hergestellt oder als „reinst“ von Kahlbaum bezogen. Zur Analyse wurden die harten Kugeln nach dem Auf-

schluß in alkalischer Lösung mit Br_2 oxydiert und in einem Teil der Lösung des Cr^{VI} titriert, in der anderen das Al^{III} durch Fällung mit NH_3 bestimmt. In Übereinstimmung mit den früheren Beobachtungen¹⁾ verdampfte das Cr_2O_3 über 2000° sehr rasch und der Schmelzpunkt, den man früher als sicher „über 2200° liegend“ bezeichnet hatte, war nur durch kurzes Einhängen in den auf 2300° erhitzten Ofen zu 2275° zu messen. Es war dabei wesentlich: 1. nicht das lockere aus NH_4 -Chromat hergestellte Oxyd zu benutzen, 2. möglichst wenig Stärkekleister zum Formen der Stäbchen zu nehmen. Je lockerer das Material war, um so leichter die Verdampfung. Das aufgestellte Diagramm (Fig. 7) (nur Liquidusast) zeigt die zu erwartende Mischkristallbildung. Inzwischen ist dasselbe System von BUNTING²⁾ unter-

¹⁾ H. v. WARTENBERG u. W. GURR, Z. anorg. u. allg. Chem. **196** (1931), 374.

²⁾ E. N. BUNTING, Bur. of. Stand. Res. Journ. **5** (1930), 325; **6** (1931), 947.

sucht worden und seine etwa 50° unter den hier liegenden Kurven punktiert mit eingezeichnet. Er schmolz die Mischungen in einem durch Hochfrequenzstrom geheizten Pt-Ir-Tiegel in Luft, also oxydierend. Wenn BUNTING keine starke Verdampfung beobachtete, so liegt das anscheinend daran, daß in seinem Tiegel die Luft ruhte, während sie bei unserem Ofenrohr mit seiner Luftdichte von etwa $\frac{1}{10}$ der normalen rapide durchströmte. Wie empfindlich das Cr_2O_3 gegen Reduktion ist, zeigte sich darin, daß BUNTING in seiner ersten Arbeit den Schmelzpunkt zu 2140° feststellte, wo er das Cr_2O_3 zuerst in der Knallgasflamme vorsinterte, und erst, als er dies auf die Arbeit¹⁾ hin unterließ, stieg sein Schmelzpunkt auf 2260° . Nähere Untersuchungen zeigen aber, daß auch dieser höhere Schmelzpunkt noch nicht richtig ist. Man konnte bei der Analyse des reinen geschmolzenen Oxyds feststellen, daß es mehr Cr enthielt als Cr_2O_3 , d. h. daß Cr_3O_4 , trotz der oxydierenden Atmosphäre, mit $p_{\text{O}_2} = 0,2$ Atm. entstanden war und zwar, je nach der Dauer der Erhitzung, bis 50% . Diese Frage wird hier weiter untersucht. Es ist demnach sicher, daß der den höheren Temperaturen entsprechende Teil des Diagramms noch nicht ganz richtig ist. BUNTING hat auch durch Debyeaufnahmen die Mischkristallbildung bestätigt, wobei nach seinen Bildern eine Dilatation bei der Zumischung von Cr_2O_3 stattfindet, entsprechend dem Ionendurchmesser nach V. GOLDSCHMIDT $\text{Cr}^{\cdots} 0,67$, $\text{Al}^{\cdots} 0,57 \cdot 10^{-8}$ cm.

In das Diagramm ist noch eine kürzlich von BONTRON und DURRER²⁾ veröffentlichte Darstellung des Systems eingezeichnet. Diese schmolzen in direkter Flamme, also sicher reduzierend, mußten ferner ihre beobachteten schwarzen Temperaturen mit groben Schätzungen auf wahre umrechnen und analysierten, trotz der auch von ihnen festgestellten starken Verdampfung, nicht alle Proben. Es unterliegt keinem Zweifel, daß sie nicht ein System mit Cr_2O_3 , sondern mit einem undefinierten niederen Oxydgemisch untersucht haben, wobei sehr viel tiefere Schmelztemperaturen möglich sind, da sich ein quaternäres Gemisch der Spinelle CrO , Cr_2O_3 und CrO , Al_2O_3 neben $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$ bilden kann.

§ 15. **WO₃ und MoO₃.** Trotz langen Erhitzens bis zum teilweisen Verdampfen der bei 1470° bzw. 800° schmelzenden Oxyde mit feinstgeschlammtem Korund war keine Verbindung oder auch nur eine Auflösung desselben nachzuweisen.

¹⁾ H. v. WARTENBERG u. W. GURR, l. c.

²⁾ K. J. A. BONTRON u. R. DURRER, Z. anorg. u. allg. Chem. **198** (1931), 141.

handen gewesen wäre. Solche Thermitschlacken sind auch leicht zu zerschlagen, während geschmolzene Korundmassen nur mit der größten Kraftanstrengung zu zertrümmern sind, da in ersterer die Korundkristalle durch das spröde Fe_3O_4 zusammengekittet sind, so daß das Gefüge dort am leichtesten zu zerstören ist ganz ähnlich wie Eisen durch S-Gehalt durch die FeS-Zwischensubstanz spröde wird. Bei Mischkristallbildung wäre ein solches Verhalten nicht zu erwarten. Dünnschliffe mit 70% Fe_3O_4 (bei 1700° schmelzend) waren nicht mehr durchscheinend zu erhalten, wie ja auch in Gesteinsdünnschliffen Magnetit metallisch undurchsichtig bleibt. An Bruchstücken von

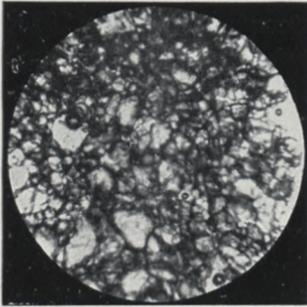


Fig. 11.
98% Al_2O_3 + 2% Fe_3O_4 . 40×

solchen waren aber an den Kanten sehr selten etwa $\frac{1}{100}$ mm lange, durchsichtige, lebhaft polarisierende Kristalle zu sehen, die braun waren. Eisenglanz konnte es nicht sein, da Fe_2O_3 ja bei 1500° allein instabil ist, es müssen also durch Fe_2O_3 gefärbte Al_2O_3 - Fe_2O_3 -Mischkristalle sein, die nur bei diesen tieferen Temperaturen bis etwa 1600° stabil sind, darüber hinaus aber, sicher bei etwa 1900°, wie der erste Dünnschliff zeigt, dies nicht mehr sind. Sonst ist bei den tieferen Temperaturen hauptsächlich Fe_3O_4 vorhanden, wie magnetische Untersuchungen ergaben. Dazu wurden die Perlen einfach an Kokonfäden aufgehängt und ein Stahlmagnet genähert, wobei sie bei jeder Zusammensetzung heftig angezogen wurden. Die Fe-reicheren wurden sogar ohne weiteres vom Magneten getragen. Die Substanz ist also fraglos ferromagnetisch wie Fe_3O_4 . Fe_2O_3 kann aber auch in ferromagnetischer Form auftreten. Diese wird aber beim Erhitzen über 650—750° irreversibel paramagnetisch.¹⁾ Es wurde deshalb das benutzte Fe_2O_3 auf 800° erhitzt und aus dem Pulver mit Stärkebrei Kugeln geformt und ebenso durch Annähern eines Stahlmagneten untersucht, wobei aber nicht die geringste Bewegung zu erkennen war. Nach den Ausführungen in § 2 ist dieser Schluß auf alleinige Anwesenheit von Fe_3O_4 aber nicht bindend, da ja nach Analogie von γ - Al_2O_3 auch das ferromagnetische, weiträumigere γ - Fe_2O_3 in einem Spinellgitter oberhalb seines normalen Existenzbereichs eingebaut sein kann. Als solche Spinelle stehen hier zur Verfügung FeOAl_2O_3 und FeOFe_2O_3 , wie denn ja auch, wie erwähnt, SOSMAN und HOCH-

¹⁾ Vgl. GMELIN-KRAUT Nr. 59, Fe, B. 83 u. 86.

STETTER eine kontinuierliche Löslichkeit von Fe_2O_3 und Fe_3O_4 statuieren.

Im ganzen kann man also das Diagramm wie folgt deuten: Fe_3O_4 und Al_2O_3 kristallisieren im ganzen Temperaturgebiet einzeln aus. Bei Temperaturen unter etwa 1700° , sicher nicht über 1800° , treten daneben Mischkristalle von Fe_2O_3 mit Al_2O_3 auf und zwar aller Wahrscheinlichkeit nach mit $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Dem ganzen metallischen Aussehen der Fe_3O_4 -reicheren, tiefer schmelzenden Massen nach, ist aber der Hauptbestandteil Fe_3O_4 . Das Diagramm stellt nicht ein einfaches Zweistoffsystem dar, sondern eines mit den möglichen Komponenten:

Fe_3O_4 und Al_2O_3 (in der Hauptsache, oberhalb 1800° allein), sowie den Spinellen FeOAl_2O_3 und Fe_2O_3 mit gelöstem Al_2O_3 und $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Eine Reduzierung dieser Komponenten mit Hilfe der Phasenregel dürfte durch die Lösungserscheinungen sehr erschwert werden. Jedenfalls ist das Diagramm technisch von Bedeutung, da die tiefe Lage des Fe_3O_4 -Schmelzpunkts zu dem „Durchfressen“ auch „basischer“, Al_2O_3 -reicher Ofenfutter führt. Für den Thermitprozeß dagegen ist die Schmelzpunktserniedrigung des Al_2O_3 durch den stets geringen (etwa 10%) Fe_3O_4 -Gehalt der Schlacken praktisch bedeutungslos.

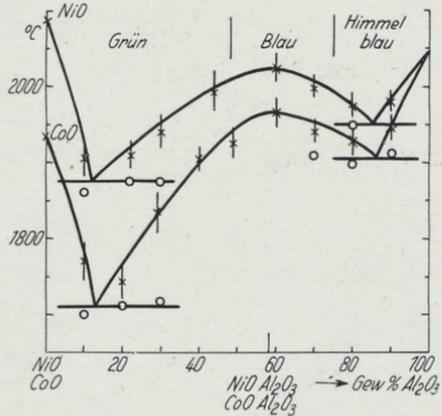
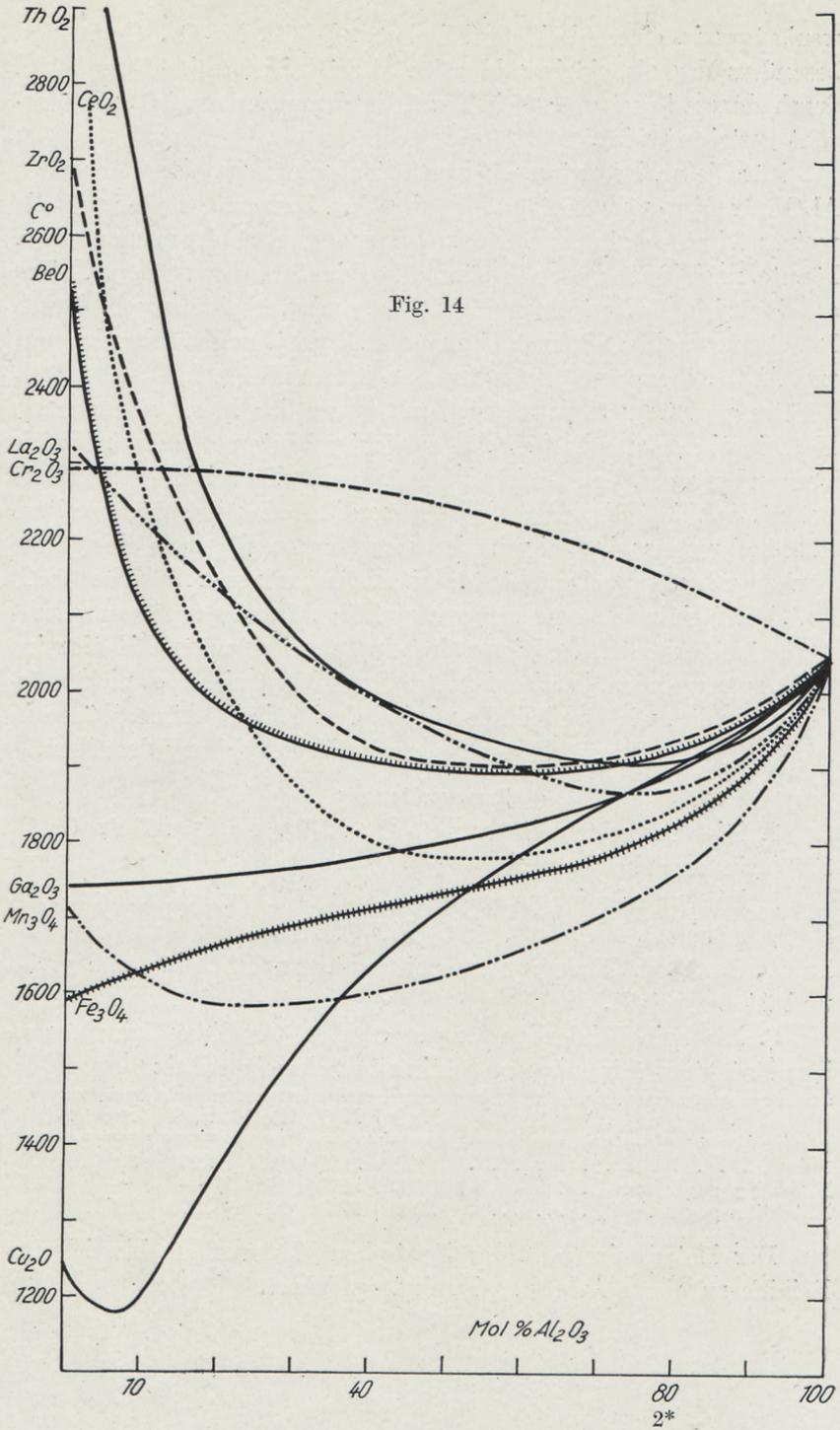


Fig. 12

§ 18. **CoO** und **NiO**. Diese Mischungen ergaben, wie die Diagramme (Fig. 12) zeigen, im Schmelzfluß beständige Spinelle, deren Auftreten beim Ni sich auch schon aus der in der Figur eingetragenen Farbänderung der Schmelzperlen zu erkennen gibt. Obgleich eine Verdampfung bis zu den früher von uns¹⁾ bestimmten Schmelzpunkten nicht erkennbar war, wurden die Mischungen mit NaHSO_4 aufgeschlossen und Co und Ni elektrolytisch aus ammoniakalischer Lösung bestimmt.

§ 19. Zum Schluß sei noch eine übersichtliche Darstellung der untersuchten Systeme in Molprozent gegeben. Fig. 13 zeigt die zweiwertigen Oxyde (außer BeO), welche Verbindungen vom Spinelltypus geben, sowie SiO_2 und TiO_2 . Fig. 14 zeigt solche Oxyde, die entweder keine Verbindung geben oder Mischkristalle. Zur letzteren gehören,

¹⁾ H. v. WARTENBERG u. W. GURR, Z. anorg. u. allg. Chem. 196 (1931), 375
Diss. Reusch.



wenigstens in einem Teil der Mischung, Fe_3O_4 , Mn_3O_4 , Ga_2O_3 und besonders das als einziges in allen Verhältnissen mischbare Cr_2O_3 , durch dessen Zusetzung allein der Schmelzpunkt des Al_2O_3 nennenswert gesteigert wird.

Für die an Bedeutung steigende technologische Verwertung des Al_2O_3 für Ofen- und Gefäßmaterial ist diese Zusammenstellung als die meines Wissens erste Grundlage zu betrachten, nach der man anfangen könnte, nach brauchbaren ternären Kombinationen zu suchen. Leider erweisen sich alle Zusätze zum Al_2O_3 als wenig verheißungsvoll. Durch Benutzung des MgO -Spinells kommt man kaum über den Schmelzpunkt von Al_2O_3 , ebenso muß man von den teuren Erden ThO_2 oder ZrO_2 Zusätze von über 90% machen, um wesentlich höher schmelzende Kombinationen zu erhalten. Am aussichtsreichsten erscheint noch die Verwendung von Cr_2O_3 -reichen Mischungen. Es sei aber besonders betont, daß diese Diagramme nur für oxydierende Atmosphären gelten, in reduzierender wird bei reduzierbaren Oxyden allgemein eine starke Senkung der Schmelzpunkte durch Auftreten neuer Spinelle (FeO , CrO , MnO) eintreten, oder völlige Reduktion. Da es gerade wünschenswert wäre, für Metallreduktionen das sonst als Tiegelmaterial ideale reine Al_2O_3 zu verwenden, ist dies ein unbequemes Ergebnis, da es nicht möglich sein wird, wichtige Metalle wie Fe , Cr , Mn in H_2 -Atmosphären in Al_2O_3 -Tiegeln zu schmelzen ohne starke Verschlackung derselben.

Zusammenfassung

1. Die Schmelzpunkte von Cr_2O_3 2275°, La_2O_3 2315°, Ga_2O_3 1740° sind neu bestimmt.

2. Die Schmelzdiagramme von Al_2O_3 mit folgenden Oxyden BeO , MgO , SrO , BaO , NiO , CoO , Cu_2O , TiO_2 , ThO_2 , CeO_2 , La_2O_3 , Mn_3O_4 , Fe_3O_4 , Ga_2O_3 , Cr_2O_3 sind untersucht und übersichtlich in den Figg. 13 und 14 dargestellt.

3. Die spinellbildenden Oxyde ergeben für diese Spinelle und ihre Eutektika folgende neu bestimmte Schmelzpunkte:

	MgO	NiO	CoO	BaO	SrO	2TiO ₂
Spinell	2115	2020	1960	2000	2015	1900
Eutektika gegen Oxyd	1990	1875	1715	—	—	1700
Eutektika gegen Al_2O_3	2000	1955	1910	1875	1805	1870

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft bin ich für Beihilfe zu dieser Arbeit zu Dank verpflichtet.

Lebenslauf

Am 28. Mai 1908 wurde ich, HANS JOACHIM REUSCH, evangel. Konfession, als Sohn des Fabrikanten KARL REUSCH in Siegen/Westf. geboren. 1914 trat ich in die Vorschule, Ostern 1917 in die Sexta der Kantschule zu Berlin-Karlshorst ein und verließ die Schule 1926, um mich privatim auf die Reifeprüfung vorzubereiten. Diese bestand ich als Nichtschüler Oktober 1927. Vom Wintersemester 1927/28 ab studierte ich an der Universität Berlin Chemie, bestand Februar 1930 das Vor-, Januar 1931 das Verbandsexamen. Meine Doktorarbeit begann ich im Februar 1931 an der Technischen Hochschule Danzig.

Die mündliche Doktorprüfung bestand ich am 25. Mai 1932.



BIBLIOTEKA GŁÓWNA

II

38388

Politechniki Gdańskiej