

## ***Keine Keramik ohne Organik***

Überarbeiteter Artikel, der zusammen mit anderen Fachaufsätzen in der 2004 herausgegebenen Festschrift aus Anlass des 125. Jubiläums der Keramischen Fachausbildung in Höhr-Grenzhausen erschienen ist. Es sei der bescheidene Hinweis erlaubt, dass nur wenige Institutionen vergleichbarer Art eine derart lange Tradition vorweisen können.

### **Festschrift**

## **125 Jahre Keramische Fachausbildung**

Höhr-Grenzhausen



**Fachhochschule Koblenz**  
**Fachbereich Werkstofftechnik Glas und Keramik**



**Staatliche Fachschulen**  
**für Keramikgestaltung und Keramiktechnik**

Herausgeber der Festschrift:

- FH Koblenz Fachbereich Werkstofftechnik Glas und Keramik Höhr-Grenzhausen  
Rheinstr. 56, D-56203 Höhr-Grenzhausen
- Fachschulen für Keramikgestaltung und Keramiktechnik Höhr-Grenzhausen  
Am Scheidberg, D-56203 Höhr-Grenzhausen

Anschrift des Verfassers:

Prof. Dr. Gerold Brachtel  
Fachbereich Werkstofftechnik Glas und Keramik  
Fachhochschule Koblenz  
Rheinstr. 56  
D-56203 Höhr-Grenzhausen

## 1. Vorbemerkung

Im Jahr 1990 wurde das Fach „Organische Chemie“ in den Lehrplan des Fachbereichs Werkstofftechnik, Glas und Keramik<sup>1</sup> aufgenommen. Ausschlaggebend hierfür war in erster Linie sicherlich die zunehmende Verwendung von organischen Additiven, die in nahezu alle Bereiche der Keramik eingedrungen sind. Wegen des besonderen Gefahrenpotentials bei der Handhabung organischer Stoffe sollten hierdurch gleichzeitig auch Aspekte der Arbeitssicherheit und des Umweltschutzes berücksichtigt werden. Schließlich kann auf diesem Wege unübersehbaren Tendenzen, neue keramische Werkstoffe aus organischen Ausgangsverbindungen (Precursor- Verbindungen) herzustellen, Rechnung getragen werden.

Das Unterfangen, alle Keramik- relevanten Facetten der organischen Chemie in eine systematische, d.h. in eine lese- und/oder studierfähige Form zu überführen, gestaltet sich etwas schwierig, denn die Vielzahl organischer Verbindungen ist so immens, dass es für den Keramiker im Regelfall nicht sehr einfach sein dürfte, einen Zusammenhang zwischen den verwendeten organischen Verbindungen und Stoffgruppen zu erkennen und hierbei beiläufig auch noch einen Bezug zu seiner speziellen Fachdisziplin herzustellen. Wegen der Vielzahl organischer Verbindungen und ihrer vielfältigen Verwendung in den einzelnen Bereichen der Keramik soll und kann an dieser Stelle nur ein ganz kurzer Einblick über die „Organik in der Keramik“ gegeben werden. Der Beitrag soll ein Blick in die Vergangenheit und ein Blick in die Zukunft gleichermaßen sein, soweit letzter Aspekt für Sterbliche überhaupt möglich ist.

Wie gezeigt werden wird, hatte die Keramik schon seit langer Zeit mehr mit organischer Chemie zu tun, als man es auf den ersten Blick vermutet haben mag. Damals wie heute mag der Satz gelten: „Keine Keramik ohne Organik“.

## 2. Erste Kontakte mit der Organik: Die Verflüssigung keramischer Massen

Keramik ist, da „aus dem Feuer geboren“, schon immer eine Domäne hochoberer Temperaturstabilität anorganischer Verbindungen gewesen. Unter den drastischen Bedingungen des keramischen Brandes war zu Frühzeiten wenig Raum für die thermisch überaus sensiblen organischen Verbindungen. Sie waren als Beigabe der Natur im Rohstoff mehr oder weniger geduldet. Spätestens beim Brand hatten sie sich in gleich doppelter Weise verabschiedet. Weder im Fertigprodukt noch im Bewußtsein war für organische Verbindungen Platz. Dies mag sicherlich auch am früheren Weltbild und an der Organik selbst gelegen haben, die erst im beginnenden 19. Jahrhundert zunehmend an Bedeutung gewann (1819 Isolierung von Harnstoff durch Döbereiner, 1824 Isolierung von Oxalsäure durch Wöhler, 1828 dessen Harnstoffsynthese aus Ammoniumcyanat). Die seit mehreren tausend Jahren bekannte Fertigung keramischer Erzeugnisse mit Rohstoffen aus Gottes Natur sah sich plötzlich einer Welt gegenübergestellt, die sich ihre Produkte selbst auf synthetischem Wege herstellte.

So bezogen sich z.B. die wegweisenden chemischen Handreichungen, die Prof. Dr. Eduard Berdel, Direktor der königlichen Fachschule zu Höhr um 1910 in seinem sechsbändigen Werk „Einfaches Chemisches Praktikum für Keramiker“ [1] niederschrieb, überwiegend auf chemisch- analytische Problemstellungen.

---

<sup>1</sup> Ab 2006: Fachrichtung Werkstofftechnik, Glas und Keramik im Fachbereich Ingenieurwissenschaften (mit der Kurzbezeichnung FR WGK im FB IW) der Fachhochschule Koblenz (FH-Koblenz)

Das Werk erschien in mehreren verbesserten Auflagen. Die achte Auflage aus dem Jahr 1945 enthält in Band fünf ein eigenes Kapitel „Organische Substanzen“. Es erweist sich bei näherem Hinsehen jedoch als wenig ergiebig:

Hierher gehören: Stroh, Häcksel, Sägespäne, Holzkohle, Torf, Kartoffelmehl, Graphit.

Die ersteren machen stark porös und dadurch spezifisch leicht, weshalb auch Kartoffelmehl, Stärke usw. gerne Pfeifentonen (10 bis 30%) zugemischt wird; nur muß man diese Stoffe richtig quellen lassen; nachdem sie dem Ton beigemischt sind, oder noch besser: man läßt sie vorher mit Wasser völlig aufquellen und mischt sie dann zu. Der Graphit hingegen brennt aus dem Innern des Scherbens nicht heraus und macht feuerfest.

[Seite 6; in Kapitel 9 über „Organische Substanzen“]

Die eigentlich wichtigeren Hinweise sind überwiegend als Fußnoten getarnt:

Viele Töpfertone, besonders, wenn sie kalkhaltig sind, lassen sich durch Soda nicht beeinflussen. Man kann sich in diesem Falle so helfen, daß man 7-10% eines sodagießfähigen Tons, z.B. Löthain- Meißner, oder auch einige % Kasseler Braun (Moor- Auszug), hinzufügt.

[Auf Seite 11 in Fußnote; Kapitel über den Scherben von Ziegel- und Töpferware.]

Bituminöse Stoffe (s. Seite 11!), wie Casseler Braun, wirken zusammen mit Natronlauge außerordentlich verflüssigend, stören aber die Brennfarbe, weil meist eisenhaltig!

[Auf Seite 40 in Fußnote; Kapitel über den Scherben von Steingut.]

Westerwälder Tone reagieren meist mit Soda nicht und müssen daher eine Zumischung von 7-10% bituminösen Tones (Meißner) oder auch Kasseler Braun erhalten.

[Auf Seite 90 im Text; Kapitel über den Scherben von Steinzeug und Klinker.]

Die Verflüssigung keramischer Massen beschränkte sich somit im wesentlichen auf Zugaben typisch anorganischer Verbindungen in Form von Alkalisalzen, insbes. Soda ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) und Pottasche ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ). Bereits um 1780 hatte man im französischen Tournay herausgefunden, dass der Zusatz von Pottasche die Masseverflüssigung von Tonen positiv beeinflusst. Dieses Erkenntnis wurde fast 100 Jahre lang als Betriebsgeheimnis französischer Fabriken gehütet, ohne dass die „organische“ Ursache für dieses Verhalten erkannt wurde, wenngleich man bemerkte, dass die verflüssigende Wirkung dieser Zusätze bei verschiedenen Tonen und Kaolinen bisweilen sehr unterschiedlich ausfiel.

Erst kurz vor der Wende zum 20. Jahrhundert fand dieses französische Verfahren hierzulande Verbreitung. Es konnte 1906 auf die patentlich geschützte Herstellung großer feuerfester Gegenstände ausgedehnt werden.

Um 1910 wurde erstmals von *Fickenday* sowie von *Spangenberg* aus dem leicht zu verflüssigenden Löthainer Ton Humussäure isoliert. Mit Hilfe dieses Extraktes konnte nun ein äußerst schwer zu verflüssigender Ton problemlos in eine gießfähige Form überführt werden. Umgekehrt extrahierte *Böttcher* mit Ether aus dem hochplastischen Ton von Kammersberg/Zittau eine „organische Substanz“. Der auf diese Weise seiner Organik beraubte Ton war anschließend weniger bildsam und ließ sich auch nicht mehr verflüssigen. Die Ursache für die Verflüssigung von Tonmineralien war hiermit gefunden: Ausschlaggebend für seine Gießfähigkeit war weniger der Alkalizusatz, der allenfalls eine Verflüssigung unterstützte, sondern die im Rohstoff enthaltene oder fehlende Organik. Sicherlich trug zu dieser Erkenntnis auch die Beobachtung von *Acheson* [2] bei, der 1903 über eine höhere Bildsamkeit von Tonen durch Zusatz von Tannin, Gallotannin, Aufgüssen von Eichenrinden, Quebrachoextrakt und anderen

Additiven berichtete. In der Folge wurde die im Ton enthaltene Organik etwas näher untersucht. Das Ergebnis war indes nicht ganz zufriedenstellend.

Zwar fand man heraus, dass der Humusgehalt von Tonen zwar einen tragenden Einfluß auf ihre Verflüssigung hatte, jedoch konnte das Verflüssigungsverhalten nicht immer nach dem Humusgehalt bewertet werden. Offenbar gab es „guten“ und „schlechten“ Humus. Noch 1953 konstatierte *Henze* [3] eher ergebnislos:

Magere, jedoch an alkalilöslicher Humussubstanz reiche Tone und Kaoline werden auch durch Natronlauge gut verflüssigt, während sich die fetten, humusreichen sowie die mageren, humusfreien Rohstoffe mit Alkali allein nur schlecht verflüssigen lassen.

Somit blieb zunächst nichts anderes übrig, als empirisch nach „gutem“ Humus, d.h. nach geeigneten organischen Additiven zu suchen, mit denen sich unter Zusatz von Soda reproduzierbar die Masse verflüssigen ließ. Immer wieder stößt man hierbei auf das zuvor schon erwähnte *Kasseler Braun*<sup>2</sup>.

In dem 1949/1950 von Dr. Ing. Friedrich *Lipinsky* – wie *Berdel* in Höhr- Grenzhausen tätig – verfaßten zweibändigen Buch „Das keramische Laboratorium“ [4] wird zur Verbesserung der Gießfähigkeit empfohlen, der getrockneten Masse etwa 0,3% *Kasseler Braun*, in Sonderfällen auch bis zu 1,2% zuzusetzen:

Die Verflüssigungswirkung von entsprechend wirkenden Elektrolyten wie Soda, Pottasche, Wasserglas, Ammoniak und Natronlauge, ist bei fast allen keramischen Rohstoffen und Massen an die gleichzeitige Gegenwart schwacher organischer Säuren gebunden. Ein gewisser Teil von sogenannten gut vergießbaren Tonen enthält von sich aus Humussäure in ausreichender Menge, bei anderen keramischen Rohstoffen und Massen dagegen muß eine entsprechende Säure neben den vorgenannten Elektrolyten zugesetzt werden. Bewährt haben sich Gerbsäure und Humussäure, letztere in Form von „Kasseler Braun“.  
[S. 35 über die Gießfähigkeit]

Das *Kasseler Braun* geht auf amorphe Braunkohle zurück, die – namensgebend – im Raum Kassel abgebaut wurde und die neben anderen Begleitstoffen auch einen vergleichsweise hohen Anteil an wirksamen Huminsäuren (Humus, Humussäuren) enthält.

Aus chemischer Sicht ist zu sagen, dass Huminsäuren keine wohldefinierten Verbindungen sind. Als pflanzliche Abbauprodukte gleichen sie eher einem chemischen „Vielvölkerstaat“. Das schokoladenbraune Pulver hat eine mittlere relative Molmasse zwischen 20.000 und 50.000. Es enthält je nach Provenienz Verbindungen unterschiedlichster chemischer Zusammensetzung. Für die Keramik interessant ist der relativ hohe Gehalt an Hydroxy- und Polyhydroxycarbonsäuren. Von Ihrer Struktur her lassen sich diese Stoffe als anionische Polyelektrolyte auffassen. Zwangsläufig erhält man mit Soda oder Pottasche die betreffenden Alkalisalze dieser Polysäuren, die nun ihre verflüssigende Wirkung auf Tonmineralien entfalten können.

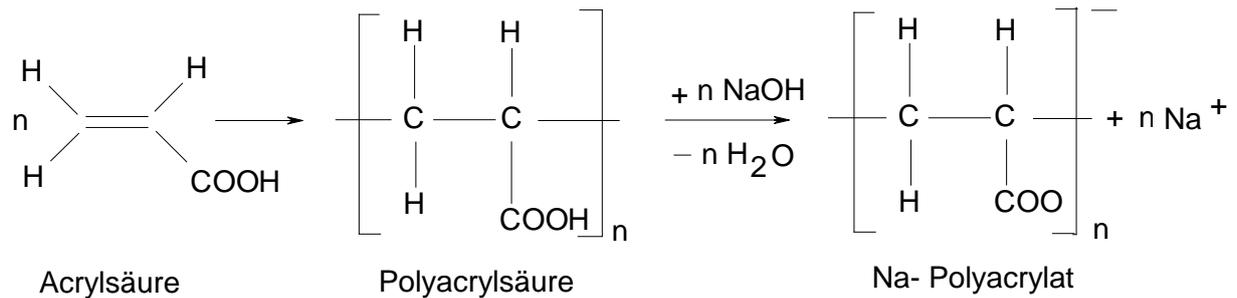
Nachdem auf diese Weise nun geklärt war, dass eigentlich die im Ton enthaltene Organik für die Masseverflüssigung verantwortlich war und die Zugabe von Soda oder Pottasche eigentlich nur dazu diente, die entsprechenden Alkalisalze der Huminsäuren herzustellen, war der Weg frei, Verflüssiger auf Basis organischer Polyanionen zu synthetisieren.

---

<sup>2</sup> Bildgebende Künstler verwendeten zu früheren Zeiten das *Kasseler Braun* unter dem Namen „Van- Dijk-Braun“, um ihre Pigmentmalfarben zu verflüssigen.

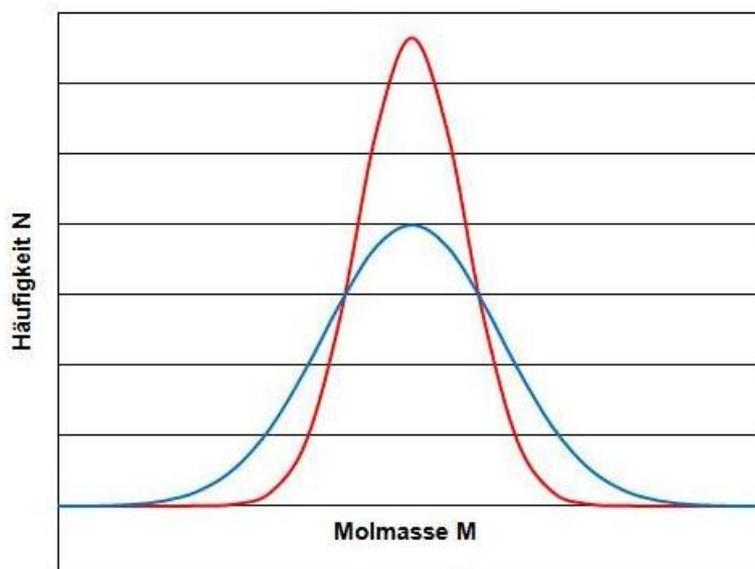
Bis zum Einsatz derartiger Verbindungen sollte es allerdings noch einige Zeit dauern, da man mittlerweile herausgefunden hatte, dass sich (synthetisch hergestellte) Polyphosphate ebenfalls als Verflüssiger eignen, wenngleich diese bei längerer Standzeit allmählich an Wirkung verloren. Polyphosphate sind nicht hydrolysestabil. Sie werden bevorzugt im sauren bis neutralen Medium allmählich in unwirksame Orthophosphate umgewandelt.

Erst nachdem um 1960 monomere Acrylsäure – eine vergleichsweise „junge“ industrielle Chemikalie – in ausreichendem Umfang zur Verfügung stand<sup>3</sup>, konnten durch gezielte Polymerisation [5] geeignete Polyelektrolyte für die Masseverflüssigung mineralischer Stoffe – hauptsächlich für das in der Papierindustrie verwendete  $\text{CaCO}_3$  – hergestellt werden. Die Herstellung möglichst definierter kurzkettiger Polysäuren nach dem Schema



erscheint in dieser Form recht einfach. Es ist jedoch zu beachten, dass nicht nur die mittlere Molmasse (= die mittlere Kettenlänge „n“) des Polyelektrolyten entscheidend für seine Wirkung ist, sondern auch der Verteilungsgrad der Polymerketten. Gezwungenermaßen ergibt sich je nach Reaktionsbedingungen bei der Herstellung eine mehr oder weniger ausgeprägte Gaußverteilung hinsichtlich der mittleren Molmasse bzw. der Kettenlänge. Um eine optimale Verflüssigungswirkung zu erzielen, dürfen die Ketten nicht zu kurz und auch nicht zu lang sein. Sie sollen im Verflüssigungsoptimum eine möglichst enge Gauß- Verteilung aufweisen. Enthält das Produkt größere Anteile langkettiger Komponenten, so wirken diese flockend und setzen die Wirksamkeit des Verflüssigers mehr oder weniger stark herab.

**Polymerverteilung**



<sup>3</sup> Um eine Spontanpolymerisation der Säure zu vermeiden, die eine Lagerung größerer Mengen verhinderte, werden ihr ca. 200 bis 400 ppm Hydrochinonmonomethylether als Inhibitor zugesetzt.

Vorstehende Abbildung soll verdeutlichen, dass es durchaus zwei Produkte mit identischen mittleren Kettenlängen jedoch unterschiedlicher Verflüssigungswirkung geben kann, weil der Verteilungsgrad der Ketten (= die Standardabweichung der Gaußverteilung) in beiden Produkten unterschiedlich ist. Die untere (blaue) Kurve zeigt merkliche nieder- und hochmolekulare Anteile, die entweder überhaupt nicht zur Verflüssigung beitragen oder mit zunehmender Kettenlänge bereits eine flockende Wirkung ausüben können, somit der gewünschten Verflüssigung geradezu entgegenwirken.

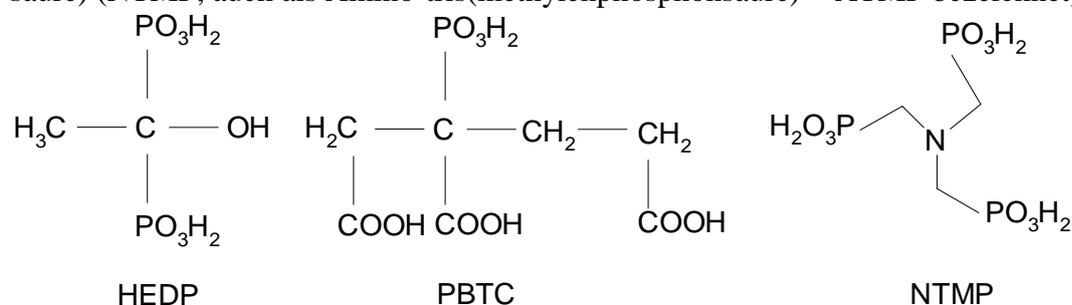
Gleichzeitig wird aus der Darstellung klar, dass eine Verschiebung des Maximums nach links oder rechts die Verflüssigungswirkung beeinflusst. Hierin dürfte die Ursache zu sehen sein, dass es „guten“ und „schlechten“ Humus gab. Die von der Natur vorgegebene mittlere Kettenlänge der Huminsäuren und deren Verteilung hatte somit wesentlichen Einfluß auf die Gießfähigkeit von Tonmineralien.

Zwangsläufig ließen sich daher manche Tone trotz deutlichen Humusgehaltes vergleichsweise schlecht verflüssigen. Sie enthielten entweder nur geringe Anteile an wirksamen Huminsäuren und wenn sie Huminsäuren enthielten, so hatten diese evtl. nicht die zur Verflüssigung optimale Kettenlänge bzw. Molmasseverteilung. Im Ergebnis ergab sich die von *Henze* beschriebene statische Beschreibung, dass es eben solche und solche Tone gibt.

Selbst wenn heutzutage etwas Licht in die „Organik“ der Verflüssigung von Tonen gebracht wurde, so ist der Praktiker nicht von seinen Pflichten freigestellt, für „seinen“ Rohstoff den jeweils passenden Verflüssiger zu ermitteln. Somit werden die rheologischen Eigenschaften des natürlichen Rohstoffs wegen seiner individuellen organischen Begleitstoffe mit bekannten anwendungstechnisch orientierten Verfahren gesondert ermittelt.

Natürlich können in diese rheologischen Prüfungen auch andere synthetisch hergestellte Polyelektrolyte einbezogen werden. Bereits um 1930 [6] wurden Alkalisalze der Oxalsäure, Citronensäure, Tannin, Gallussäure und organische Basen wie Ethylamin, Piperidin oder Tetraethylammoniumhydroxid mit mehr oder weniger gutem Erfolg zugesetzt.

Denkbar ist auch die Zuhilfenahme von Na- Salzen mehrwertiger Phosphonsäuren oder Phosphonocarbonsäuren, die ein ausgesprochen gutes Kalkbindevermögen zeigen incl. eines ausgeprägten Threshold- Effektes. In Frage kommen z.B. die praktisch chloridfreien Natriumsalze der Hydroxyethan-1,1-Diphosphonsäure (HEDP) [7], der 2-Phosphono-butan-1,2,4-tricarbonsäure (PBTC) [8] oder auch der stickstoffhaltigen Nitrilotris(methylenphosphonsäure) (NTMP, auch als Amino-tris(methylenphosphonsäure) = ATMP bezeichnet) [9]<sup>4</sup>.



<sup>4</sup> Die Herstellverfahren. HEDP: Reaktion von  $\text{H}_3\text{PO}_3$  mit  $\text{Ac}_2\text{O}$  und Hydrolyse. PBTC: Addition von Diethylphosphit ( $\text{HPO}(\text{OEt})_2$ , DEPI) an die ethylenische Doppelbindung von Maleinsäurediethylester. Nachfolgende *Michael-Addition* von Acrylester ergibt die Ethylester von PBTC. Diese werden zuletzt vollständig zu PBTC verseift. NTMP: *Mannich Reaktion* von Ammoniak mit Formaldehyd und  $\text{H}_3\text{PO}_3$ .

Kurios ist im Falle der HEDP, dass die Herstellung dieser geminalen Diphosphonsäure im Grunde bereits seit 1855 bekannt war [10]. Jedoch wurde das Reaktionsprodukt (aus Essigsäure und  $\text{PCl}_3$ ) damals nicht zur Gewinnung der HEDP aufbereitet. Das Hauptinteresse lag vielmehr in der Herstellung von Acetylchlorid. So dauerte es noch etwa 100 Jahre bis zur technischen Herstellung der HEDP, die sich praktisch auf demselben Syntheseweg wie 1855 herstellen läßt, wenngleich mit anderer Reaktionsführung.

Bei der Verflüssigung nichtoxidischer Stoffe (z.B.  $\text{SiC}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) haben sich, abweichend von den oben genannten Stoffen, Polyethylenimin (PEI) oder Aminoalkohole, wie z.B. 3-Amino-1-Propanol bewährt, wobei im Fall von PEI die Kettenlänge Einfluß auf die Wirksamkeit hat.

### 3. Spritzgussverfahren

Die Herstellung spritzgegossener keramischer Bauteile (CIM = Ceramic Injection Moulding) gestaltet sich wegen der notwendigen Zuhilfenahme organischer Additive wesentlich komplizierter als der Spritzguß von Kunststoffen. Während Thermoplaste und Duroplaste das Werkzeug bereits als Endprodukt verlassen, bedürfen keramische Bauteile regelmäßig einer thermischen Nachbehandlung, verbunden mit einem Volumenschwund beim Ausbrand der eingesetzten organischen Additive.

Erste Gehversuche, die Spritzgusstechnik auch auf kleine keramische Serienartikel anzuwenden, wurden bereits in den Dreißiger Jahren des letzten Jahrhunderts unternommen. Bosch ließ sich damals die Herstellung von Zündkerzensteinen patentieren. Dem keramischen Feststoff wurde ein vergleichsweise geringer Anteil von Harzen (Epoxidharz und ein Phenol-Formaldehyd-Harz als Bindemittel) sowie ein hoher Anteil von Wachsen zugesetzt. Diese übernahmen die Funktion eines Plastifiziermittels und sollten gleichzeitig ein Abtrennen des Körpers aus der Spritzgußform verbessern. *Hennicke* [11] empfahl 1968 folgenden Standard-Versatz

Festes Epoxid- Harz	7,3 Vol%
Phenol- Formaldehyd- Harz	2,2
Kumaron- Indenharz	3,2
Wachsanteil (Glykolester gesättigter C27- Fettsäuren)	24,3
Keramischer Feststoff	63,0

Jedoch betonte er ausdrücklich, dass sich der Keramiker bei der Auswahl geeigneter Plastkomponenten „zahlreichen Erzeugnissen der chemischen Industrie gegenübergestellt sieht“. Seit diesen Untersuchungen sind die damals schon zahlreichen Erzeugnisse der chemischen Industrie sicherlich nicht weniger geworden. Dies macht die Auswahl geeigneter Komponenten nicht gerade einfacher. Immerhin kann man heutzutage auch auf teilweise wasserlösliche Bindersysteme zurückgreifen, die sich in der Regel auf unterschiedliche Polyvinylalkohole bzw. auf ähnlich aufgebaute Verbindungen zurückführen lassen. Im Gegensatz zum Trockenpressen sollte das Ausheizen des Binders sehr langsam und kontrolliert erfolgen [12].

Trotz zahlreicher Ansätze dürften die Keramik- spezifischen Probleme dieses eleganten Formgebungsverfahrens bis heute noch nicht als perfekt gelöst zu betrachten sein. Da die Universallösung für die unterschiedlichen keramischen Rohstoffe noch aussteht, sind für den Keramiker noch genügend produktspezifische Entwicklungsarbeiten zu leisten.

Insgesamt gesehen erfordert der keramische Spritzguss (CIM) eine sorgfältige Rohstoffauswahl und eine sorgfältige, auf den jeweiligen Rohstoff abgestimmte Auswahl unterschiedlicher Additive (z.T. wasserlösliche Binder, Gleithilfsmittel, Netzmittel, Trennmittel). Derartige Multikomponentensysteme machen die häufig empirische Suche nach optimalen Verfahrensparametern nicht gerade einfach, denn Rohstoff und Additiv sind dem Prozeß anzupassen. Auch sind spezielle Maschinenparameter der Spritzgussmaschine zu berücksichtigen [13]. Auf lange Sicht betrachtet, dürfte sich dieser Aufwand lohnen, da mit Hilfe dieser Technik reproduzierbar Formkörper hergestellt werden können, wenngleich vielleicht bescheidener Größe jedoch nahezu beliebiger Geometrie.

#### 4. Neue Ufer: Precursorkeramiken

In der organischen Chemie werden schon recht lange metallorganische Verbindungen eingesetzt mit dem Ziel, neue Verbindungen zu synthetisieren. Nicht selten werden dabei die metallorganischen Ausgangs- oder Zwischenverbindungen einer Hydrolyse unterworfen, wobei – für den Organiker eher uninteressant – sol- oder gelartige Verbindungen in Form von Metallhydroxiden oder Oxidhydraten gebildet werden.

So hat in jedem Anfängerpraktikum der Organischen Chemie die Hydrolyse von Grignard-Verbindungen (= Magnesium- Alkylhalogenide) einen festen Stammplatz. Diese um 1900 von *Grignard* entdeckte Reaktion, für die wegen ihrer leichten und universellen Anwendbarkeit 1912 den Nobelpreis erhielt, läuft in ihrer allereinfachsten Form ab nach dem Schema

- Herstellung der Grignard- Verbindung  $\text{CH}_3 - \text{Hal} + \text{Mg} \Rightarrow \text{CH}_3 - \text{Mg} - \text{Hal}$
- Zwischenschritt: Umsetzung mit Carbonylverbindungen (hier nicht angeführt)
- Abschließende Hydrolyse  $\text{CH}_3 - \text{Mg} - \text{Hal} + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{CH}_4 + \text{Mg}(\text{OH})\text{Hal}$

Im Grunde hat diese Hydrolysereaktion das später unter dem Namen „Sol- Gel- Prozeß“ bekannte Verfahren antizipiert, das auf die 30er Jahre des letzten Jahrhunderts zurückgeht und das schon frühzeitig bei Schott für Beschichtungen von Gläsern angewandt wurde. In ähnlicher Weise wird es im Stahlbereich zum Korrosionsschutz eingesetzt. Bei den sog. Zinkstaubgrundierungen wird die metallische Oberfläche mit Ethylsilicat (= Siliciumethylat oder Ethoxysilan) beschichtet, das über 90 Masse % Zinkstaub enthält.

Die im Sol- Gel- Prozeß ablaufende Hydrolyse von Alkoxiden bis zum Oxid kann in mehrere Einzelschritte unterteilt werden, ohne dass sich eine scharfe Grenze ziehen läßt.

Solbildung



Gelbildung

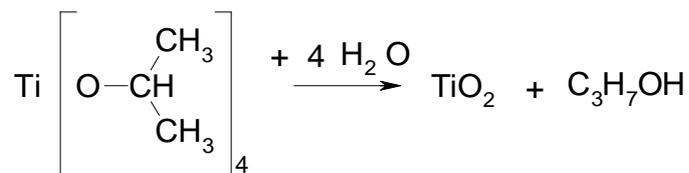


völlige Hydrolyse



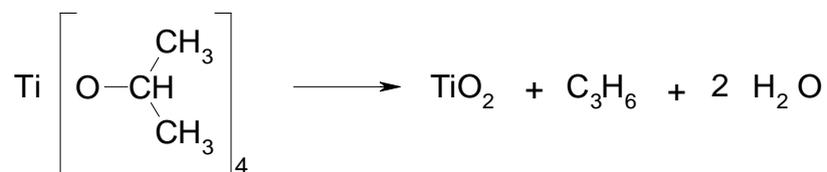
An dieser Stelle sei erwähnt, dass man zu neuen Anwendungsgebieten kommt, wenn man in Ethylsilicat eine der vier Alkoxygruppen durch reaktive Gruppen (Epoxide, Acrylsäureester oder Methacrylsäureester) ersetzt. Die Epoxidverbindungen haften nach Zufügen von Aminen fest auf glasartigen Oberflächen, so dass diese Verbindungstechnik ähnlich der von 2-Komponentenklebern ist. Alternativ kann man das (Meth-) Acrylat durch UV-Strahlung polymerisieren, wobei sich ebenfalls eine hohe Oberflächenhaftung erzielen lässt.

Folgerung: durch Hydrolyse geeigneter metallorganischer Verbindungen lassen sich keramische Werkstoffe mit verbessertem (Schmelz- bzw.) Sinterverhalten herstellen. So liefert die vollständige Hydrolyse von Ti-tetra-isopropylat ein Produkt, das sich bereits bei ca. 800° C ohne Verwendung von Additiven zu TiO<sub>2</sub> sintern lässt. Die Dichte des Produktes liegt über 99% seines theoretischen Wertes [14].



Weiterhin ist schon lange bekannt, dass sich Metalloxide durch Thermolyse von Salzen organischer Säuren gewinnen lassen. Im Vergleich zur Zersetzung üblicher anorganischer Salze (z.B. Carbonate oder Nitrate) erfolgt diese Reaktion bei deutlich niedrigeren Temperaturen. Die erhaltenen Oxide sind daher aus chemischer Sicht wesentlich reaktionsfreudiger – aus keramischer Sicht wesentlich sinteraktiver. So beginnt z.B. die Zersetzung von Ca-Formiat, Ca(HCOO)<sub>2</sub>, zu CaO bereits bei Temperaturen oberhalb 300° C, während sich Calcit erst bei ca. 900° C zersetzt. Aufgrund seiner höheren Zersetzungstemperatur ist das aus Calcit gewonnene Oxid thermisch inertisiert. Es ist somit weniger reaktiv als das aus organischen Salzen erhaltene Oxid. Um homogene und reaktive Ausgangsprodukte zur Herstellung keramischer Supraleiter zu erhalten, können daher alle notwendigen Ausgangsverbindungen zusammen ausgefällt werden („Co-Fällung“ z.B. als schwer lösliche Oxalate). Das filtrierte Produkt hat aufgrund der Fällungsbedingungen eine hohe Homogenität und lässt sich anschließend bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen zu reaktiven Endprodukten umsetzen. Exemplarisch sei auf die Herstellung keramischer 1-2-3-Supraleiter des Typs YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> hingewiesen [15].

Als Pendant zum Sol-Gel-Verfahren von Ti-tetra-isopropylat kann z.B. dessen Laser-induzierte Zersetzung angesehen werden [16]. Das auf diesem Wege erhaltene TiO<sub>2</sub> ist allerdings bzgl. Sinterverhalten dem Sol-Gel-Produkt unterlegen.



Zahlreiche Versuche sind unternommen worden, Nicht-Oxidkeramiken durch Thermolyse geeigneter metallorganischer Ausgangsverbindungen, sog. Precursorverbindungen herzustellen. Im Regelfall sollen diese polymerisierbar sein. Bei der anschließenden Pyrolyse bleiben alle nichtflüchtigen Bestandteile in Form von Carbiden, Nitriden oder Boriden zurück.

Je nach verwendeten Ausgangsstoffen können auch ternäre oder quaternäre Mischformen gebildet werden.

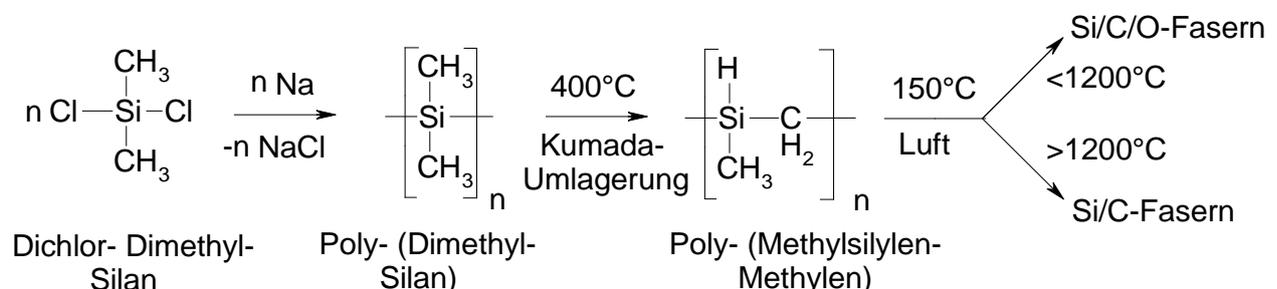
Es würde die Intention und den Rahmen dieses Artikels sprengen, wollte man alle bislang untersuchten Arbeiten anführen. Hierzu gibt es ausführliche Übersichtsartikel [17, 18]. Exemplarisch soll an dieser Stelle nur die Herstellung von keramischen Fasern über Polymer-routen kurz erläutert werden.

Will man keramische Fasern herstellen, so muß die Polymerverbindung vor der thermischen Zersetzung in eine spinnbare Form gebracht werden. Man muß indes Glück haben: Die polymere Precursorverbindung muß entweder in einem organischen Medium lösbar sein oder sie muß schmelzbar sein. Ist das Makromolekül in einem organischen Lösemittel löslich, so kann es nach den in der Textiltechnik üblichen Verfahren zu Fäden versponnen werden. Ist das Makromolekül in keinem organische Medium löslich, jedoch bei niedrigen Temperaturen aufschmelzbar ist, so lassen sich mit geeigneten Methoden aus der Schmelze spinnbare Fasern gewinnen.

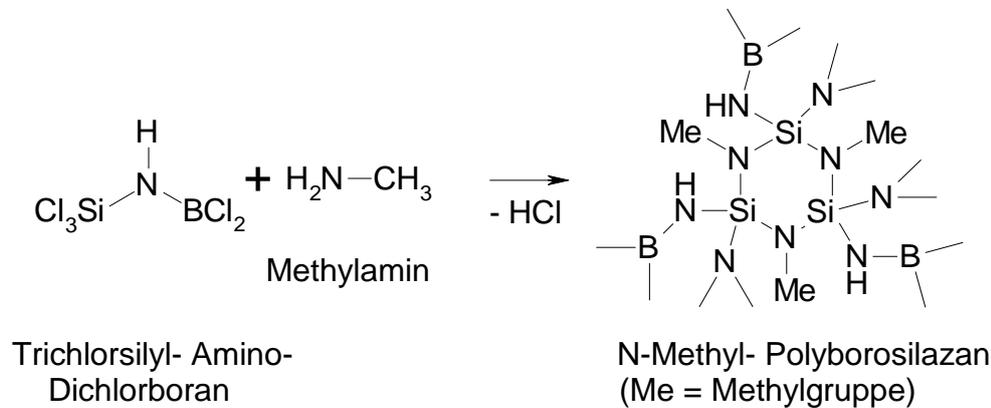
Als Precursor- Klassiker kann die Herstellung von Polycarbosilanen (PCS) angesehen werden. Ausgehend von Dichlor- dimethylsilan läßt sich mit Natrium Poly-(dimethylsilan) erhalten. Leider ist die Verbindung in allen bekannten Lösemitteln praktisch unlöslich. Auch kann sie zur Herstellung von Fasern nicht aufgeschmolzen werden. Bei Temperaturerhöhung zersetzt sie sich einfach, ohne dass ein verwertbares Endprodukt gewonnen werden kann.

Tempert man sie jedoch einige Zeit bei 400° C, so läßt sich das Poly-(dimethylsilan) im Sinne einer *Kumada-* Umlagerung in das offenbar thermodynamisch stabilere Poly- (methylsilylenmethylen) umlagern. Im Gegensatz zum Poly-(dimethylsilan) besitzt dieses Isomere eine gute Löslichkeit in organischen Lösemitteln und kann nun – wie in der Textiltechnik üblich – zu Fäden versponnen werden. Das erhaltene Polycarbosilan läßt sich als Silicium- analoge Verbindung des Polypropylens auffassen und wird daher bisweilen auch als Polysilapropylen (bzw. Polysilapropen) bezeichnet.

Dieses Vorprodukt wird anschließend bei 150° C einer milden oberfächlichen Oxidation unterworfen. Unter Schutzgasatmosphäre lassen sich bei Temperaturen unterhalb 1200° C Si/C/O- Fasern herstellen. Bei Temperaturen oberhalb 1200° können alternativ Si/C- Fasern erhalten werden. Sie sind unter dem geschützten Warenzeichen Nicalon bzw. Hi- Nicalon im Handel. Vereinfacht dargestellt, ergibt sich folgendes Schema:



Quaternäre Verbindungen im System Si/B//N/C können durch Reaktion des bifunktionellen Trichlorsilyl- Amino- Dichlorboran (TADB) mit Methylamin erhalten werden [17]. Da TADB an beiden Molekülen reaktive Gruppen enthält, gelangt man durch Polykondensation mit dem Brückenbildner Methylamin zu einem Makromolekül, das sich als N- Methyl- polyborosilazan auffassen lässt (Bemerkung: Silazane enthalten alternierend Si und N-Atome).



Das in Anlehnung an den Vorschlag in [18] oben dargestellte Makromolekül kann wegen seiner multiplen Kondensationsmöglichkeiten leider nicht befriedigend mit herkömmlichen Formeln beschrieben werden. Sicher ist nur, dass unter HCl- Abspaltung sowohl die SiCl<sub>3</sub>-Gruppe als auch die BCl<sub>2</sub>- Gruppe des TADB mit Methylamin reagiert. Die SiCl<sub>3</sub>- Gruppen bilden dabei Silazan- Sechseringe Si<sub>3</sub>(NCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, die über B/N- Brücken miteinander verbunden sind.

Aus dem so gebildeten N- Methyl- Polyborosilazan lassen sich durch Aufschmelzen zwischen 100 bis 120° C Fäden spinnen. Nach vorsichtiger thermischer Behandlung und anschließender Pyrolyse unter Stickstoff erhält man amorphe Fasern der ungefähren Zusammensetzung SiBN<sub>3</sub>C. Sie zeichnen sich durch eine hohe Oxidationsbeständigkeit aus, wobei der amorphe Zustand bis 1800° C erhalten bleibt.

Über die Bindungsverhältnisse in diesem Polykondensat ist vorerst nur folgendes bekannt. Nach NMR- Untersuchungen kann aufgrund Signalanalogien zu bekannten Keramiken als gesichert angesehen werden, dass Silicium (wie in alpha- Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) tetraedrisch von vier N-Atomen umgeben ist und Bor (wie im hexagonalen BN) trigonal- planar von drei N- Atomen. Für Kohlenstoff erhält man deutliche Hinweise auf eine sp<sup>2</sup>- Hybridisierung. Allerdings würde dieser Umstand gegen freie Methylgruppen in dem oben angeführten Modell sprechen und eher für C/N- Doppelbindungen – wie auch immer diese bei der Pyrolyse zustande gekommen sein mögen.

Bei alledem ist zu bedenken, dass eine naheliegende dreidimensionale Vernetzung des Makromoleküls, wie sie z.B. für Duroplaste charakteristisch ist, der Bildung von spinnbaren und flexiblen Faden- bzw. Fasermolekülen entgegenwirkt. Es ist somit eine anspruchsvolle chemische, verfahrenstechnische und keramische Herausforderung, diese unerwünschte dreidimensionale Verknüpfung der Moleküle zu verhindern mit dem Ziel, bevorzugt eine polyesterartige Struktur aufzubauen, die hohe Anteile an Fadenmolekülen aufweist. Denn nur diese Form gewährleistet – in Analogie zu thermoplastischen Kunststoffen – eine hinreichend hohe Flexibilität, wie man sie aus anwendungstechnischer Sicht von faserartigen Makromolekülen erwartet.

Auch wenn die Synthese neuer keramischer Werkstoffe über Precursorverbindungen reizvoll erscheint, so darf in Hinblick auf eine spätere technische Realisierung das Rohstoffproblem nicht unbeachtet bleiben. Die begrenzte Anzahl an derzeit verfügbaren und preislich günstigen Rohstoffen engen das Spektrum technisch realisierbarer Precursorrouten merklich ein. Dies darf im Umkehrschluß jedoch nicht bedeuten, dass man aus diesen Erwägungen die dringend auf diesem Gebiet benötigten Grundlagenforschungen, die im Regelfall in Form vielleicht unwirtschaftlich erscheinender Laboransätze durchzuführen sind, gänzlich verzichten soll. Wenngleich die Synthese geeigneter Precursorverbindungen wohl eher als Domäne der Organischen Chemie anzusehen ist, so eröffnen sich für den Keramiker als Verfahrens- und Werkstoffkundiger in Hinblick auf die Umsetzung zu einem brauchbaren keramischen Endprodukt neue Perspektiven, die es zu nutzen gilt.

Auf längere Sicht betrachtet, dürfte die Herstellung von keramischen Werkstoffen aus Precursorverbindungen an Bedeutung gewinnen. Eine Vernetzung von unterschiedlichen fachlichen Disziplinen (Keramik, Chemie, Verfahrenstechnik, Werkstoffwissenschaften bis hin zur Physik u.a.m.) dürfe hierzu erforderlich sein. Gleichzeitig könnte sich hierdurch ein völlig neues keramisches Berufsbild mit neuen Perspektiven eröffnen, das in seiner Vielseitigkeit mit dem herkömmlichen vielleicht nur noch wenig Gemeinsamkeiten hat.

#### Literatur (beispielhaft)

- [1] E. Berdel, Einfaches Chemisches Praktikum, Teile I bis VI, 7. u. 8. Auflage, Sprechsaal-Verlag, Coburg (1945).
- [2] E.S. Acheson, Trans. Amer. Ceram. Soc. **6**, 31 (1904).
- [3] W. Henze, Silicatechnik, **4**, 207 (1953) und **4**, 252 (1953).
- [4] F. Lipinsky, Das keramische Laboratorium, 3. Aufl., Verlag Knapp, Halle/Saale (1949).
- [5] Beispielsweise DE-AS 27 57 329; auch DE-PS 33 46 350
- [6] C.W. Parmelee, C.G. Harman, J. Amer. Ceram. Soc. **14**, 139 (1931).
- [7] Zur Herstellung s. z.B. DE-PS 10 82 235  
Zur Anwendung s. z.B. G. Klein, Keramische Zeitschrift **53**, 688 (2001).
- [8] DE-OS 20 61 838
- [9] DE-AS 12 13 229
- [10] A. J. Bechamp, Compt. rend. **40**, 226 (1856).
- [11] H.W. Henicke, K. Neuenfeld, Ber. DKG **45**, 469 (1968).
- [12] A. Roosen, CFI/Ber. DKG **68**, 519 (1991).
- [13] P. Quirnbach, S. Schwartz, CFI/Ber. DKG **75**, 16 (1998).
- [14] E.A. Barringer, H.K. Bowen, J. Am. Ceram. Soc. **65**, 1982, C-199 (1982).
- [15] P.I. Djurovich, R.J. Watts, J. Chem. Educ. **70**, 497 (1993).
- [16] G. R. Rice, J. Am. Ceram. Soc. **70**, C-117 (1987).
- [17] H.-P. Baldus, M. Jansen, Angew. Chem. **109**, 338 (1997).
- [18] M. Weinmann, F. Aldinger, Handbook of Advanced Ceramics, 265 (2003).