

Physikalisch-chemische Betrachtungen über den Einschmelzungs Vorgang einfacher Glasgemenge.

Von Dr. H. F. Krause und Dipl.-Ing. W. Weyl.

(Kaiser Wilhelm-Institut für Silikatforschung.)

(Eingeg. 21. März 1927.)

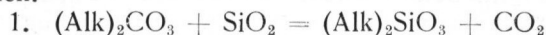
Die Glasindustrie hat ebenso wie die anderen Silikatindustrien ein erhebliches Interesse daran, die Vorgänge eingehend zu kennen, die sich bei dem Herstellungsgang abspielen. So weit nun auch die Erforschung der Eigenschaften des fertigen Glases seit den bahnbrechenden Untersuchungen von Schott in den 80er Jahren des vorigen Jahrhunderts fortgeschritten ist, so wenig ist von den Verhältnissen bekannt, die bei dem Erschmelzen des Glases herrschen; daß deren Bearbeitung ein dringendes technisches Bedürfnis ist, bedarf keiner näheren Begründung in Hinblick auf die Tatsache, daß von der richtigen Leitung des Schmelzvorganges die Eigenschaften des fertigen Erzeugnisses wesentlich abhängen.

Erst in neuerer Zeit hat man begonnen, sich mit den beim Erschmelzen auftretenden Fragen eingehend systematisch zu beschäftigen.

Im Folgenden soll nun, hauptsächlich an Hand einiger Arbeiten von Niggli¹⁾, versucht werden, die Vorgänge beim Erschmelzen von Glasgemengen in einem einfachen Fall zu skizzieren, um von der Art solcher Untersuchungen ein Bild zu geben.

Die allgemeine Richtung der Vorgänge beim Erschmelzen kann so aufgezeigt werden, daß aus den Karbonaten die Kohlensäure vertrieben wird; dementsprechend könnte man sich den Aufbau des fertigen Glases in erster Annäherung so vorstellen, daß die zurückbleibenden „glasbildenden Oxyde“ zusammen mit der Kieselsäure das Glas aufbauen, ohne dabei allerdings über die vermutliche tatsächliche Konstitution Aussagen machen zu wollen.

Die bei der Schmelzung des Gemenges sich abspielenden Vorgänge können zunächst durch die beiden schematischen Gleichungen 1. und 2. dargestellt werden.



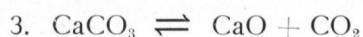
Je nach den vorhandenen Bedingungen werden sich diese Umsetzungen auch tatsächlich mehr oder weniger vollständig abspielen. Da aber die stöchiometrischen Mischungsverhältnisse niemals denen der obigen Gleichungen entsprechen werden, so gehen außerdem noch weitere Reaktionen vor sich. Es können z. B. die neugebildeten Verbindungen untereinander und mit anderen Bestandteilen des ursprünglichen Gemenges Umsetzungen eingehen.

Bei der Mannigfaltigkeit von sich gegenseitig überlagernden und beeinflussenden Reaktionen ist es klar, daß die direkte Untersuchung des gesamten technischen Systems auch für das einfache Alkali-Kalk-Glas nicht in Frage kommen kann. Der einzig mögliche Weg zur exakten Erforschung dieser Vorgänge ist die schrittweise Bearbeitung des Verhaltens der einzelnen Komponenten zueinander.

Vor der Besprechung der Untersuchungen von Niggli, die sich nur auf den Schmelzfluß beziehen, muß darauf hingewiesen werden, daß schon im festen Aggregatzustand eine gegenseitige Einwirkung der Komponenten in Frage kommen kann. Aus Calciumkarbonat z. B. wird bei inniger Mischung mit SiO_2 die Kohlensäure schon bei vergleichsweise

¹⁾ Z. anorg. und allgem. Chem. Bd. 84, Jg. 1914, S. 229; Bd. 98, Jg. 1916, S. 241.

niedrigen Temperaturen in stärkerem Maße ausgetrieben, als das Dissoziationsgleichgewicht



für die betreffende Temperatur verlangt. Es muß somit eine Reaktion zwischen CaCO_3 und SiO_2 angenommen werden, die sich in festem Zustand abspielt, etwa entsprechend der Gleichung 2.

Bei einer genaueren Untersuchung der in Frage stehenden Systeme darf die Möglichkeit solcher Umsetzungen in festem Zustand nicht vernachlässigt werden.

In den erwähnten Arbeiten geht Niggli so vor, daß er in Schmelzen von verschiedenen Verhältnissen der Komponenten zueinander einmal den jeweiligen CO_2 -Verlust bei festgehaltener Temperatur mißt, zum anderen die Art und Menge der neu entstandenen Umsetzungsprodukte bestimmt. Auf diese Art wird bei den jeweils gegebenen Bedingungen der Grad des Umsatzes festgestellt, indem für jedes verschwundene Mol CO_2 , entsprechend den Gleichungen 1. und 2., ein Mol SiO_2 sich mit dem Alkali bzw. CaO verbunden haben muß.

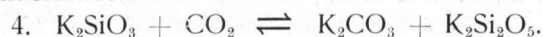
Außer der vorstehend genannten Methode zur Feststellung der Bildung von chemischen Verbindungen in dem Reaktionsgemenge käme vor allem noch die Möglichkeit in Betracht, diese durch ihren thermischen Effekt mit Hilfe der Aufnahme von Erhitzungs- und Abkühlungskurven zu erkennen; doch verlaufen gerade bei Silikaten die Umsetzungen oft so träge, daß diese Methode nicht in allen Fällen anwendbar ist.

Das System $\text{K}_2\text{CO}_3 - \text{SiO}_2$.

Als erstes der von Niggli untersuchten Systeme kommt das zwischen Alkalikarbonat und SiO_2 in Betracht, in diesem Falle zwischen K_2CO_3 und SiO_2 .

Um definierte Verhältnisse für die Gasphase zu erhalten, wurden alle Schmelzen unter einem Druck von 1 atm. CO_2 vorgenommen. Es ergab sich, daß mit steigender Temperatur das Gewicht abnahm, also wachsende Mengen CO_2 ausgetrieben wurden. Wurde die Temperatur konstant gehalten, so nahm auch das Gewicht der Schmelze bei genügender Erhitzungsdauer einen konstanten Wert an. Wurde die Schmelze auf eine niedrigere Temperatur abgekühlt und diese wiederum genügend lange konstant gehalten, so hatte das Gewicht einen neuen konstanten Wert, und zwar einen höheren als vorher, angenommen. Die Gewichtszunahme kann nur durch Aufnahme von CO_2 gedeutet werden. Diese Beobachtung zeigt, daß es sich bei der Einwirkung von SiO_2 auf K_2CO_3 tatsächlich um ein „umkehrbares Gleichgewicht“ handelt.

Dieser Umsatz wird aber durch Gleichung 1. nicht eindeutig beschrieben; kurz bevor bei einer gewissen Erhitzungszeit sich das konstante Gewicht einstellt, ist eine Gewichtszunahme zu erkennen. Es muß also eine Reaktion stattgefunden haben, die unter CO_2 -Aufnahme verläuft. Niggli nimmt sie folgendermaßen an:



Aus Gleichung 4. läßt sich erkennen, daß dieser Vorgang erst dann merkbar werden kann, wenn eine genügende Konzentration von K_2SiO_3 vorhanden, m. a. W. wenn Gleichung 1. weitgehend von links nach rechts verlaufen ist.

In der Schmelze sind jetzt nebeneinander drei Verbindungen vorhanden: K_2CO_3 , K_2SiO_3 , $\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, die miteinander im Gleichgewicht stehen. Bei gleichbleibendem Druck sind also für jede Temperatur die möglichen Zusammensetzungen solcher Schmelzen festgelegt.

In dem Dreiecksdiagramm Bild 1 sind die Kurven der Gleichgewichtskonzentrationen bei drei verschiedenen Temperaturen eingezeichnet. Eine Schmelze also, deren Zusammensetzung nicht auf der betreffenden Kurve liegt, wird so lange CO_2 aufnehmen bzw. abgeben, bis ihr darstellender Punkt auf diese Kurve zu liegen kommt, d. h. bis der Gleichgewichtszustand für die jeweilige Temperatur erreicht ist.

Durch Temperaturniedrigung verschiebt sich das Gleichgewicht gegen die Seite ($\text{K}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) hin. Die Existenz des kieselsäureärmeren Silikates wird durch hohe, die des kieselsäurereichen durch niedrige Temperaturen begünstigt.

Entsprechend Bild 1 sind in Bild 2 die Gleichgewichtskurven des Systemes $\text{K}_2\text{O} - \text{SiO}_2 - \text{CO}_2$ für zwei Temperaturen im Dreiecksdiagramm eingezeichnet; es gilt hier analoges wie bei Bild 1.

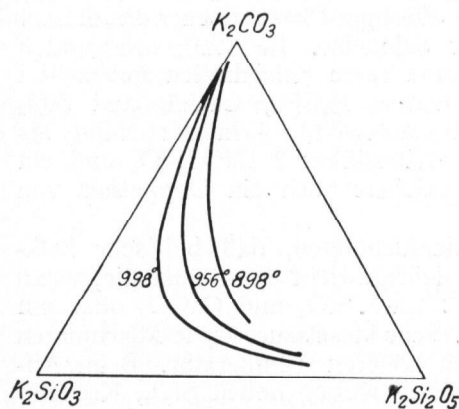


Bild 1. Die Kurven der Gleichgewichtskonzentrationen von Schmelzen aus $\text{K}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{SiO}_3 - \text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ bei 998° , 956° und 898° .

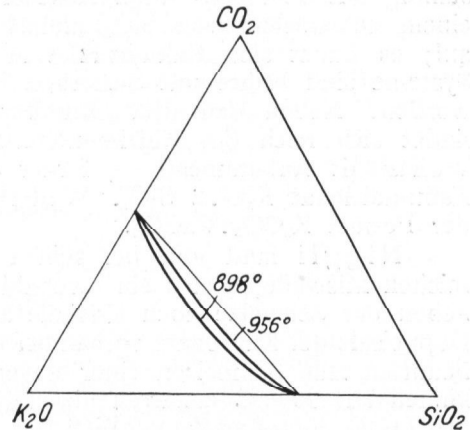


Bild 2. Die Gleichgewichtskurven des Systemes $\text{K}_2\text{O} - \text{SiO}_2 - \text{CO}_2$ für 898° und 956° .

Ebenso, wie das besprochene System, untersuchte Niggli dasjenige von $\text{CaCO}_3 - \text{K}_2\text{CO}_3$; auch hierbei wurde die Bildung neuer Verbindungen und deren gegenseitige Beeinflussung festgestellt.

Nach diesen vorbereitenden Untersuchungen erst konnte Niggli die Bearbeitung des ganzen uns hier interessierenden Systemes $\text{K}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{CO}_2$ in Angriff nehmen.

Das System $\text{K}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{CO}_2$.

Man hat es bei diesem System mit einer Wechselwirkung von vier Komponenten zu tun, nämlich K_2O , CaO , SiO_2 und CO_2 . Da, wie oben erwähnt, solche quaternäre Systeme einer großen Anzahl von Einzeluntersuchungen bedürfen und man ihr Zustandsdiagramm nicht auf einer Ebene auftragen kann, sondern die räumliche Darstellung zu Hilfe nehmen muß, wurde hier folgende Vereinfachung getroffen. Da Niggli seine Schmelzversuche in einer CO_2 -Atmosphäre ausführte, deren Druck er konstant hielt, und zwar auf 1 atm., wurde die Komponente CO_2 ausgeschaltet und das System auf ein ternäres reduziert, dessen Isotherme bei etwa 900°C durch das Schema des Bildes 3 wiedergegeben sei.

Es können nun die bei der Darstellung ternärer Systeme üblichen Dreieckskoordinaten angewendet werden. Die Ecken eines gleichseitigen Dreiecks stellen die reinen Komponenten dar, auf den Seiten sind die

Mischungen aus je zwei Komponenten aufgetragen, und jeder nur möglichen Mischung aller drei Komponenten entspricht ein gewisser Punkt der Dreiecksfläche. Da der Einteilung nicht die Gewichtsprozente, sondern die molaren Verhältnisse zugrunde gelegt sind, so erlaubt das Diagramm ohne weiteres die Ablesung der chemischen Formel. Der Punkt, der die Seite $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ halbiert, gibt z. B. eine Verbindung wieder, der die Formel $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ zukommt, also einer Zusammensetzung aus gleichen Molen CaO und SiO_2 entspricht. Ein anderer Punkt teilt dieselbe Seite im Verhältnis 2 : 1; er charakterisiert demgemäß die Verbindung $2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. Dasselbe gilt an den anderen Seiten.

Aus dem Diagramm ist nun folgendes abzulesen: Gibt man zu einer aus K_2CO_3 und CaCO_3 bestehenden Schmelze SiO_2 , so verbindet sich das SiO_2 unter Verdrängung einer entsprechenden Menge von CO_2 fast vollständig mit dem CaO unter Abscheidung von $2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ -Kristallen. Bei einem Ueberschuß von SiO_2 nimmt die flüssige Phase noch von diesem auf; es findet sich Kaliumsilikat in der Schmelze. In dem vorliegenden Systeme sind bisher mit Sicherheit folgende reine Kristallarten beobachtet worden: Neben den drei Grundkomponenten K_2CO_3 , CaCO_3 und SiO_2 findet sich noch das Kalziummetasilikat $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ — in der Natur als Wollastonit vorkommend —, ferner das Orthosilikat $2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ und ein Kaliumdisilikat $\text{K}_2\text{O} \cdot 2 \text{SiO}_2$. Weiterhin existiert noch ein Doppelsalz von der Formel $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$.

Niggli fand nun bei seinen Untersuchungen, daß bei sehr kalkreichen Mischungen sich ein reversibles Gleichgewicht dann einstellte, wenn neben der Schmelze noch Kristalle aus $2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ und CaCO_3 oder ein Doppelsalz der Karbonate vorhanden war. Sehr kieselsäurereiche Mischungen bedürfen zum Schmelzen einer wesentlich höheren Temperatur. Beim Abkühlen auf 900°C erstarren dieselben völlig, wobei, neben SiO_2 , Kristalle von $2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ und $\text{K}_2\text{O} \cdot 2 \text{SiO}_2$ entstehen. Alkalikarbonatreiche Schmelzen enthielten als Bodenkörper die Verbindung $2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. Sehr K_2CO_3 -reiche Mischungen bilden bei 900°C homogene Lösungen, deren mögliche Zusammensetzung durch die schraffierten Gebiete im Diagramm gegeben sind. Bei Erhöhung der Temperatur vergrößert sich allmählich das in Bild 3 schraffiert gezeichnete Gebiet der homogenen Schmelze und verschiebt sich immer mehr nach der Seite SiO_2-CaO hin. Da die Verbindung $2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ den höchsten Schmelzpunkt unter den im System auftretenden Silikaten hat, so wird dies Orthosilikat die letzte Kristallart sein, die bei Erhöhung der Temperatur von der Schmelze gelöst wird.

An diesem verhältnismäßig einfachen Beispiel sieht man ohne weiteres die Mannigfaltigkeit der Vorgänge, die sich beim Schmelzen eines Glases ergeben. Ein Normalglas hat nach der Benrath'schen Formel eine Zu-

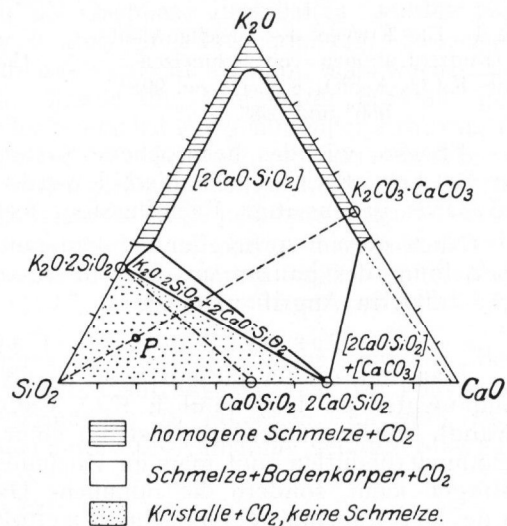


Bild 3. Schema einer Isotherme bei etwa 900°C im System $\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{CO}_2$ bei konstantem CO_2 -Druck in der Gasphase.

sammensetzung von $R_2O \cdot CaO \cdot 6 SiO_2$, wobei R ein Alkalimetall bedeutet. Dieser Formel entspricht in Bild 3 der Punkt P. Hat man eine Schmelze dieser Zusammensetzung sehr langsam bis auf $900^{\circ} C$ abgekühlt, so ist alles kristallisiert, und wir finden Kristalle von SiO_2 (Tridymit), neben solchen von $CaO \cdot SiO_2$ (Wollastonit) und $K_2O \cdot 2 SiO_2$. Erhöht man wieder die Temperatur, so verschwinden schließlich die Kristalle von $K_2O \cdot 2 SiO_2$, und wir beobachten dann, neben Kristallen von SiO_2 und $CaO \cdot SiO_2$, das Auftreten einer Schmelze. Bei noch höherer Temperatur lösen sich schließlich in der Schmelze auch noch diese beiden Kristallarten. Daher treten bei der Entglasung eines Normalglases in umgekehrter Reihenfolge zuerst Kristalle von SiO_2 und $CaO \cdot SiO_2$ auf, und nur bei der vollständigen Entglasung wird schließlich auch noch die Verbindung $K_2O \cdot 2 SiO_2$ auskristallisieren.

Die hier angestellten Betrachtungen, denen die Studien Niggli's zugrunde liegen, lassen sich ohne weiteres auf die Vorgänge beim Einschmelzen des Glases übertragen, wenn man die Verschiebung der Gleichgewichte mit der Temperatur in der eben angedeuteten Art in Betracht zieht.

Aehnliche Versuche, welche Gleichgewichtsbedingungen in bariumoxydhaltigen Systemen zum Gegenstand haben, sind z. Zt. im Kaiser Wilhelm-Institut für Silikatforschung in Bearbeitung.

Referate.

Die Referate sind nach folgenden Gesichtspunkten eingeteilt: 1. Geschichte des Glases; 2. Physikalische und chemische Grundlagen der Glaserzeugung; 3. Rohstoffe für die Glaserzeugung; 4. Gemenge und seine Aufbereitung; 5. Glasschmelze; 6. Formgebung des Glases; 7. Kühlung des Glases; 8. Glasbearbeitung und -Veredelung; 9. Fehler des Glases; 10. Bruchursachen; 11. Physikalische und chemische Prüfung der Glasrohstoffe und des Glases; 12. Glaswaren (Bezeichnung, Normung, Verpackung, Glashandel); 13. Glas für Bauzwecke; 14. Physikalische und chemische Grundlagen der Wärmewirtschaft; 15. Feuerfeste Stoffe; 16. Ofenbau (einschl. Feuerungen), Wärmeschutz; 17. Brennstoffe; 18. Brennstoffvergasung; 19. Dampferzeugung; 20. Kraftmaschinen; 21. Kompressoren und Pumpen; 22. Verteilung von Wärme und Kraft; 23. Stoffbewegung; 24. Werkseinrichtung, allgemeine Betriebsführung; 25. Arbeiterschutz, Unfallverhütung; 26. Forschung und Unterricht.

1. Geschichte des Glases.

Die Glasindustrie um die Jahreswende. Ludwig Springer. Keram. Rundsch. 35. Jg. 1927, Nr. 1, S. 5-7.

Rohstoffe: Baryt, Borsäure und Magnesia finden steigenden Gebrauch auch bei gewöhnlichen Gläsern, da sie auf die Einschmelzung und die Eigenschaften des Glases günstigen Einfluß haben. Rote Gläser sind häufig mit Selen gefärbt. Auf die Mängel der technischen Glasentfärbung wird hingewiesen.

Feuerungstechnik: Während die Fragen des Brennmaterials, der Kohlenstaubfeuerung und der elektrischen Heizung nicht weiter gekommen sind, haben sich das Reingas und die zentrale Gaserzeugung gut eingeführt. Das Ofenmaterial sucht man durch feuerfeste Schutzanstriche oder Schutzschichten, z. B. aus Feldspat oder Zirkon oder durch Anfertigung aus kieselensäurearmen Tonerdesilikaten zu verbessern. Die Ofenfrage wurde durch die Schrift der „Wärmetechnischen Beratungsstelle der deutschen Glas-

industrie“ (W. B. G.) in Frankfurt a. Main gefördert. Wannenöfen führen sich immer mehr ein; die Rekuperation hat sich bei kleinen und mittleren Öfen bewährt. Die Isolierung der Glasöfen wird besprochen, ferner die Arbeiten Turners über den Einfluß von Sulfat, Soda, Scherben und der Feuchtigkeit auf das Einschmelzen und das Erzeugnis.

Zusammensetzung und Herstellung der verschiedenen Glasarten: Normalisierung der Glassorten und der Glaserzeugnisse scheint sich langsam anzubahnen. Ein nicht zu verachtender Konkurrent dürfte dem Glase auf einigen Gebieten durch das organische Glas „Pollopas“ entstehen, das gute Biegefestigkeit besitzt. Die Maschine setzt ihren Siegeslauf in der Verarbeitung des Glases weiter fort. Auch die Schleifarbeit bei Kunstgläsern wird immer mehr von der Preßarbeit verdrängt. Viele Bestrebungen, die Glasformen haltbar zu machen, hoffen noch auf Verwirklichung. Die