

Im Auftrage der  
Deutschen Glastechnischen Gesellschaft e. V.  
herausgegeben von Dr.-Ing. H. Maurach.

Nachdruck oder Vervielfältigung im ganzen oder in Teilen ausdrücklich untersagt.  
Recht der Uebersetzung in fremde Sprachen vorbehalten. — Copyright 1941 by DGG in Frankfurt a. M.

19. Jahrg.

Juni 1941

Heft 6

DK 535.24 : 539.26 : 666.125 (042)

## Einige Versuche zur Kontrolle der Gleichartigkeit von Glasgemengen durch Photometerkurven ihrer Röntgenbilder.\*)

Von Hans Freytag, U. Hofmann u. K. Endell.

(Vorläufige Mitteilung aus der Deutschen Glastechnischen Gesellschaft E. V., Frankfurt (Main), dem Chemischen Institut der Universität Rostock und dem Laboratorium für bauwissenschaftliche Technologie der Technischen Hochschule Berlin.)

Die durch immer neuere Anwendungsgebiete an den Werkstoff Glas gestellten Anforderungen an bestimmte Eigenschaften (z. B. Verformungs-, Festigkeits-, thermische, akustische und optische Eigenschaften) im Hinblick auf die künftige Entwicklung entsprechender Sondergläser sind ein Problem, dessen möglichst vollständige Lösung grundsätzlich abhängig ist von der Lösung des Rohstoffproblems. Nur, wenn sämtliche Eigenschaften der als Gemengebestandteile in Frage kommenden Rohstoffe bekannt sind und die in diesem System unter verschiedenen Bedingungen der Zuordnung der Teilchen dieser Stoffe, der Temperatur, der Atmosphäre u. ä. m. möglichen Vorgänge restlos erfaßt wurden, kann die Leistungsfähigkeit der derzeitigen Glasherstellung gesteigert und die Entwicklung von Sondergläsern zu einem befriedigenden Erfolge geführt werden. Bei diesen Bemühungen steht im Vordergrund des allgemeinen wissenschaftlichen und technischen Interesses die **Gemengebrikettierung**.

Es soll keineswegs der Eindruck erweckt werden, als hätte man bisher das Glasgemenge und seine Bestandteile nicht genug untersucht. Im Gegenteil, es liegt eine Reihe von Veröffentlichungen vor, deren Wert insbesondere in der kritischen Sichtung der bisher erhaltenen Ergebnisse zu suchen ist<sup>1)</sup>. Das genaue Studium dieses Schrifttums läßt aber erkennen, daß eine ganze Anzahl von Beobachtungen, Vermutungen und gelegentlichen Hinweisen vorhanden ist, die bis heute nicht im geringsten experimentell verfolgt wurden, die aber, weil sie zumindest Analogieschlüsse zu Ergebnissen der Arbeiten über die Reaktionen fester Stoffe<sup>2)</sup> und Reaktionen im festen Zustand<sup>3)</sup> zulassen, wesentlich erscheinen, und deren plangemäße Bearbeitung vor allem praktische Erfolge zu erzielen gestatten würde. Da diese angedeuteten Versuche

noch nicht alle durchgeführt worden sind, ist es zu begrüßen, daß die in ihren Grundzügen praktisch bereits gelöste Gemengebrikettierung noch nicht allgemein angewendet wird, sondern daß man es vorzieht, die Ergebnisse solcher (bereits begonnener) Untersuchungen abzuwarten.

Um eine ungefähre Vorstellung von dem Rahmen der notwendigen Untersuchungen zu vermitteln und damit gleichzeitig die Veranlassung zur vorliegenden Arbeit anzugeben, seien nachfolgend die wichtigsten Fragestellungen gekennzeichnet, wobei schon jetzt betont sei, daß es sich im wesentlichen um **kolloidchemische** handelt.

1. Welche Eigenschaften besitzt die durch die Einzeloberflächen der Sandkörner gebildete Gesamtoberfläche des Sandes als Hauptbestandteil des Gemenges und Ort aller Reaktionen mit den übrigen Gemengebestandteilen und wie groß ist die tatsächlich reaktionsfähige Oberfläche? Hierbei sei auf die Beobachtung verwiesen, daß bei gleichem Volumen des Sandkorns bei scharfkantigem Sand die reagierende Oberfläche viel größer ist als bei Sand mit abgerundeten Kanten, und auf die Anschauung von J. A. Hedvall<sup>4)</sup>, nach der Kanten und Ecken nach außen ungesättigt erscheinen und daher physikalisch-chemischen Reaktionen besonders zugänglich sind. Als weitere Erklärung der leichteren Schmelzbarkeit scharfkantigen Sandes kann auch an die durch G. F. Hüttig<sup>5)</sup> erweiterte W. Jandersche Theorie der aktiven Gebilde, die bei Beginn einer Reaktion im festen Zustand auftreten<sup>6)</sup>, erinnert werden, nach der bei allmählich ansteigender Temperatur die ausgebildeten Zwittermoleküle insbesondere an den Kanten und Rissen eine gewisse Oberflächenbeweglichkeit erhalten. Aus dieser Ueberlegung allein muß sich schon folgerichtig die Notwendigkeit ergeben, die angedeuteten Vorgänge durch ein möglichst enges Nahebringen der anderen Gemengebestandteile an die Reaktionsoberfläche des Sandes (Brikettieren) zu unterstützen. In diesem Zusammenhang sei noch auf die Beobachtung hingewiesen, daß eine **Schmelzbeschleunigung** bei

\*) Ausarbeitung des auf der 22. Glastechnischen Tagung am 10. 3. 1941 in Nürnberg von Hans Freytag gehaltenen Vortrags.

<sup>1)</sup> Fachausschuß-Bericht DGG Nr. 16, 35 und 43. — Im Zusammenhang damit muß aber auch H. Jebesen-Marwedel, Glastechn. Ber., 7 (1929/30), S. 25 (I) und sein Buch (II) „Schmelzen und Formgebung des Glases“, Leipzig: Akad. Verlagsges., 1929, genannt werden.

<sup>2)</sup> Vgl. die Arbeitsreihen von G. F. Hüttig u. Mitarbeitern, vornehmlich in Z. anorg. allgem. Chem.

<sup>3)</sup> Vgl. die Arbeitsreihen von W. Jander u. Mitarbeitern, vornehmlich ebenda. — Von älteren Arbeiten seien erwähnt insbesondere: G. Tammann, Z. anorg. allgem. Chem., 149 (1925), S. 21, und John W. Cobb, J. Soc. chem. Ind., 29 (1910), S. 69, 250, 335, 399, 608 u. 799.

<sup>4)</sup> J. A. Hedvall, „Reaktionsfähigkeit fester Stoffe“. Leipzig: Barth 1938.

<sup>5)</sup> G. F. Hüttig u. Mitarb., vgl. besonders Angew. Chem., 49 (1936), S. 882.

<sup>6)</sup> W. Jander, Z. anorg. allgem. Chem., 241 (1939), S. 225. — Hier sei zugleich auf die von Cobb (a. a. O., S. 335) entwickelte Theorie der Reaktionen fester Stoffe verwiesen.

brikettiertem Gemenge gegenüber losen erst nach einer Lagerzeit von 12 Stunden auftritt, und daß in dem bereits zitierten FA-Bericht Nr. 35 die Vermutung ausgesprochen wurde, daß sich schon im festen Zustande des Gemenges schmelzbeschleunigende Vorgänge abspielen müssen. Im Zusammenhang damit müßte noch eigens untersucht werden, inwieweit beim Pressen in der Brikettform Temperaturen an der Oberfläche des Briketts und in ihm auftreten und welche Höhe sie erreichen können. Die vermuteten Reaktionen fester Stoffe und im festen Zustand hätten besonders große Wahrscheinlichkeit für sich, wenn — wie es bei der Kohlebrikettierung beobachtet wurde?) — zwischen Brikett- und Stempeloberflächen Temperaturen gegen 300° C nachweisbar wären. Daraus ergibt sich

2. die Notwendigkeit des Nachweises der vermuteten Reaktionsprodukte zwischen den Gemengebestandteilen, ihrer schmelzbeschleunigenden Wirkung und des Versuches, die Schmelzreaktion „katalytisch“ (oder besser vielleicht „autokatalytisch“<sup>7)</sup>) zu beeinflussen. Bei fast all diesen Reaktionen spielt das Wasser eine nicht unerhebliche Rolle. Wenn man von seiner chemischen Bindung zunächst absieht, dürfte doch wohl für die Höhe des Wassergehalts und für die Reaktionsbereitschaft des Wassers hinsichtlich vornehmlich des Brikettierungsvorgangs das durch die Körner der Gemengebestandteile ausgebildete Kapillarsystem maßgebend sein, über dessen Wirksamkeit und Bedeutung für das Gemenge und für das Gemengebrikett nur soviel bekannt wurde, wie sich aus der Betriebserfahrung ergab. Man gelangt sonach zur

3. Fragestellung nach der Bedeutung des Kapillarsystems des Gemengebriketts unter eingehender Berücksichtigung der Arbeiten von E. Manegold<sup>8)</sup>, wobei man unter den Kapillaren Hohlräume von kolloider Weite zu verstehen hat, in denen das Wasser durch die kapillaren Kräfte eine Annäherung der Teilchen aneinander zu bewirken vermag.

Ein optimaler Ablauf aller Vorgänge, die zur Brikettierung des losen Gemenges, bei der man vielleicht ähnliche Vorgänge wie bei der Trockenfestigkeit der Tone, vielleicht sogar wie beim Abbinden der Zemente vermuten darf, und zur Schmelzreaktion führen, ist selbstverständlich nur dann zu erwarten, wenn die räumliche Zuordnung der Reaktionspartner [Struktur des Gemenges nach H. Jepsen-Marwedel (a.a.O. II, S. 71)] zum Hauptbestandteil Sand am günstigsten ist<sup>10)</sup>. Betrachtet man unter diesem Gesichtspunkt ein nur aus zwei

Komponenten bestehendes Gemenge, so ist es sehr leicht zu erzielen, daß sich beide mit ihren aktiven Flächen so innig wie möglich berühren. Es wird dies aber mit der Anzahl der Komponenten immer schwieriger. Eine Berührung der Körner dreier Komponenten ist offenbar nur an einer Kante oder Ecke möglich<sup>11)</sup>. Ein diese Schwierigkeiten sehr anschaulich darstellendes Beispiel hat G. Keppeler<sup>12)</sup> gebracht, als er auf die Mischung gefärbter Stärkekörnchen bei einer Lumièreplatte hinwies. Unter diesen Umständen ist es begreiflich, daß, soll der gesamte Reaktionsmechanismus im Brikettgemenge nicht gestört werden, die günstigste räumliche Zueinanderordnung der Gemengebestandteile, die durch entsprechendes Mischen der losen Gemengebestandteile erzielt wurde, während des Brikettierungsvorganges erhalten bleiben muß. Es ergibt sich

4. die Notwendigkeit, in verschärftem Maße unter Beobachtung der oben gegebenen Gesichtspunkte die Bedingungen der Gleichartigkeit des Gemenges zu studieren, sowohl beim losen als auch beim brikettierten Gemenge. Die Gefahren der Entmischung des Gemenges für den Ausfall der Glasschmelze hatten schon früh dazu geführt, die Homogenität des Gemenges einer ständigen Kontrolle zu unterwerfen<sup>13)</sup>. Man hat diese Kontrolle nach einer chemischen Methode anzustellen empfohlen<sup>14)</sup>; es ist aber klar, daß diese, auf das Gemengebrikett angewendet, nicht unbeträchtliche Schwierigkeiten bietet. Auf der Suche nach einer Kontrollmethode, die einen tieferen Einblick in das Gefüge des Gemengebriketts gestatten könnte, lag es nahe, eine Arbeit des einen von uns über „Die quantitative Bestimmung der Minerale in Tonen auf röntgenographischem Wege“<sup>15)</sup> heranzuziehen, geleitet von der Erkenntnis, daß die hohe Bedeutung der Gleichmäßigkeit des Gemenges jeden Versuch rechtfertigt, auf neuen Wegen über sie Klarheit zu schaffen. Die weiter unten geschilderten Versuche sind also nur in diesem Sinne aufzufassen und zu werten. Es ist selbstverständlich notwendig, die einschlägigen Untersuchungen zu erweitern, um den bisherigen Ergebnissen größtmögliche statistische Sicherheit zu geben. Es ist nicht etwa daran gedacht, diese Methode der Praxis der Gemengebereitung bzw. der Gemengebrikettierungspraxis als Kontrolle zu empfehlen; sie soll nur als ein Hilfsmittel der Gemengebrikettierungsforschung dienen.

#### Versuchsteil.

1. Das Untersuchungsverfahren. Das Wesen des Verfahrens, das bereits mit gewissem Erfolg bei Tonen<sup>14)</sup> angewandt werden konnte, besteht in folgendem: bei Aenderung der Menge eines Gemengebestandteils ändern sich die Intensitäten der Interferenzen der Bestandteile. Um diese Aenderung genau abschätzen zu können, müssen die Röntgenbilder photometriert und die Photometerkurven ausgewertet werden. Die Röntgenaufnahmen wurden nach dem Debye-Verfahren ausgeführt. Hierbei erhält man die Interferenzen des untersuch-

<sup>7)</sup> Vgl. die bemerkenswerten, wohl als Beispiel dienende Arbeit von Hellmuth Auerbach, „Die Temperaturen im Formzeug und an der Presse beim Brikettieren“, Braunkohlenarchiv 1941, H. 54, S. 3.

<sup>8)</sup> E. Gerlach, Chemiker-Ztg., 47 (1923), S. 146. — Diese Arbeit findet hier vornehmlich deshalb Erwähnung, weil in ihr der Gedanke einer „katalytischen“ Beeinflussung u. W. erstmals klar ausgesprochen wird.

<sup>9)</sup> E. Manegold u. Mitarb., vgl. bes. Kolloid-Z., 56 (1931), S. 151 und ebenda, 64 (1933), S. 12. — Ueber die Bedeutung der Feuchtigkeit des Gemenges für seine Reaktionen vgl. H. Jepsen-Marwedel, II, S. 69–72. — Ferner die Untersuchungen von F. Eckert, S. del Mundo u. F. H. Zschacke, Sprechsaal Keramik usw., 65 (1932), S. 840, 858, 875 u. 891.

<sup>10)</sup> Auch hier vermögen die Untersuchungen und daraus abgeleiteten Vorstellungen von E. Manegold u. Mitarb. „Ueber Kapillarsysteme“ in der Kolloid-Z. wertvolle Ueberlegungen zu vermitteln, insbesondere hinsichtlich der sogen. Koordinationszahl [W. O. Smith, P. D. Toote und P. F. Busang, Phys. Rev., 34 (1929), S. 1271]. Vgl. z. B. E. Manegold und K. Solf, Kolloid-Z., 89 (1939), S. 36.

<sup>11)</sup> Wilhelm Jander und Josef Petri, Z. Elektrochem., 44 (1938), S. 747.

<sup>12)</sup> G. Keppeler, Glastechn. Ber., 7 (1929/30), S. 135.

<sup>13)</sup> FA-Bericht DGG Nr. 10; vgl. auch Fußnote 1), H. Jepsen-Marwedel, I u. II, S. 67ff.

<sup>14)</sup> F. H. Zschacke, Sprechsaal Keramik usw., 61 (1928), S. 321; aber auch ebendort, 64 (1931), S. 645.

<sup>15)</sup> E. Maegdefrau und U. Hofmann, Ber. Dtsch. Keram. Ges., 21 (1940), S. 383.

ten Materials als geschwärzte Ringe auf Filmen. Beim Photometrieren wird ein 1 mm hoher und ein  $\frac{1}{20}$  mm schmaler beleuchteter Spalt des Photometers längs dem Aequator über den Röntgenfilm gezogen. Die mit dem Spalt durch den Film beleuchtete Photozelle erhält um so weniger Licht, je stärker geschwärzt der Film ist. Die Lichtmenge, die auf die Photozelle fällt, wird durch die Ausschläge eines empfindlichen Galvanometers gemessen, so daß dadurch die Interferenz deutlich abgezeichnet wird. Die Galvanometerausschläge werden automatisch auf einer photographischen Platte aufgezeichnet und liefern einen Kurvenzug, in dem die Interferenzen als nach oben aus ihm heraustretende Spitzen deutlich erkennbar sind. Bild 1 zeigt als ein Beispiel dafür ein Röntgenbild und die Photometrierung der entsprechenden

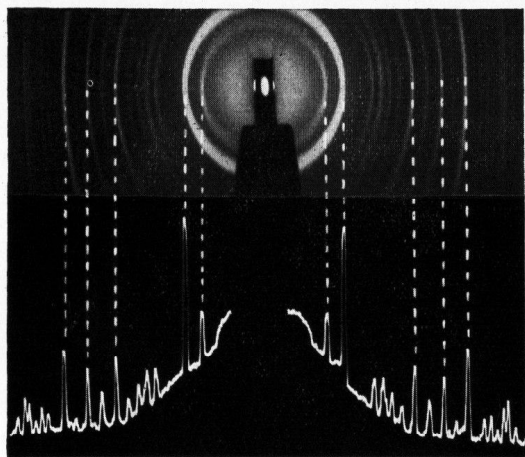


Bild 1. Beispiel der Photometrierung des Röntgenbildes von Quarz mit der Uebersetzung 1:1.

Interferenzen von Quarz in symmetrischer Anordnung bei einer Uebersetzung 1:1. Die Höhe der Spitzen entspricht der Schwärzung und damit der Intensität der Interferenzen. Sie wächst mit der Menge des die Interferenz erzeugenden Bestandteils. Für die Auswertung der Photometerkurven ist zu berücksichtigen, daß keineswegs die Höhen der Interferenzen auf zwei verschiedenen Photometerkurven miteinander verglichen werden dürfen, sondern daß nur das Verhältnis der Höhen benachbarter Interferenzen auf einer Photometerkurve ausgewertet werden kann.

2. Das Ausgangsmaterial und seine Vorbereitung. Für die Versuche stand eine Reihe von Glasgemengen und der in ihnen enthaltenen Bestandteile zur Verfügung. Als besonders geeignet erwies sich das Gemenge V, von dem zwei Proben vorhanden waren; die untersuchte Probe wird in dieser Arbeit mit  $V_1$  bezeichnet. Es wurde darum gewählt, weil es bereits im Anlieferungszustand von feinsten Beschaffenheit erschien und außerdem keine Glasscherben enthielt. Die Glasscherben geben bekanntlich bei der röntgenographischen Untersuchung keine Interferenzen. Sie verschlechtern nur durch eine allgemeine Schwärzung die Erkennbarkeit der kristallinen Bestandteile. Vor allem aber sind die Glasscherben schwer zu pulverisieren, wobei man noch Gefahr läuft, daß beim Mahlen so harter Stücke vom Material der Mühle stammende Verunreinigungen in beträchtlichen Mengen in das Mahlgut geraten, die das Ergebnis verfälschen würden. Das mit H bezeichnete Gemenge lag auch noch in brikettierter Form vor; es konnte daher zur unmittelbaren vergleichenden Untersuchung herange-

zogen werden. Es enthielt 25% Glasscherben. Vor dem Pulverisieren wurden die größten Glasscherben herausgelesen.

3. Herstellung und Photometrierung der Röntgenbilder. Sämtliche zur Untersuchung gelangenden Proben wurden pulverisiert und bei  $110^\circ$  getrocknet, da der Gehalt an Soda feucht macht. Die Proben wurden sodann in Markröhrchen<sup>16)</sup> von einem Durchmesser von 0,5 mm möglichst dicht gefüllt. Die Höhe des Primärstrahls betrug 1,5 mm, so daß der von dem Röntgenstrahl getroffene Raum einen Inhalt von etwa  $0,3 \text{ mm}^3$  aufwies; bei einem durchschnittlichen Schüttgewicht von 0,5 hatte die von dem Primärstrahl getroffene Menge der Probe ein Gewicht von 0,15 mg. Die Füllung des Markröhrchens war etwa 10 mm hoch, so

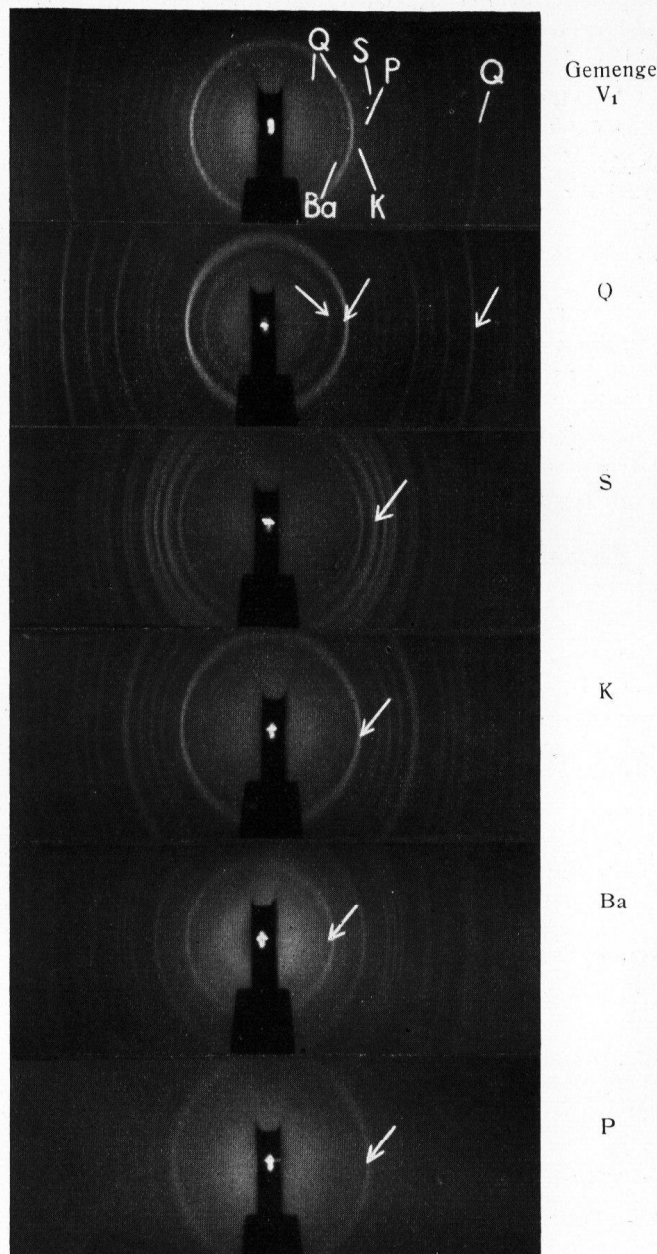


Bild 2. Röntgenbilder des Gemenges  $V_1$  und seiner Bestandteile.

<sup>16)</sup> Unter Markröhrchen versteht man äußerst dünnwandige Glaskapillaren von 0,5 mm Durchmesser, die von den Röntgenstrahlen fast ohne Abschwächung durchdrungen werden. Auf diese Weise ist es möglich, in Form von feinen Pulvern vorliegende Substanzen in die für die Aufnahme zweckmäßigste zylindrische Form zu bringen.

daß sich in ihm 1,0 mg befanden. Trotz der geringen von einem Röntgenstrahl getroffenen Substanzmenge zeigten an verschiedenen Stellen des Markrohrs ausgeführte Aufnahmen keinerlei Unterschiede. Zur Röntgenaufnahme wurde Kupfer-K $\alpha$ -Strahlung benützt; mittels einer Nickel-*folie* wurde die  $\beta$ -Strahlung ausgefiltert. Die Präparate wurden in einer Kamera von  $\frac{180}{\pi}$  mm Durchmesser aufgenommen. In sämtlichen Fällen wurde 3 bis 4 Stunden lang belichtet bei 10 mA Heizspannung und 60 kV Beschleunigungsspannung. Die belichteten Filme wurden gleich lang entwickelt.

Die Röntgenaufnahmen wurden in einem selbstregistrierenden Photometer photometriert. Verwendet wurde ein lichtelektrisches Mikro-Makro-Photometer mit synchronschreibender Registriereinrichtung von der Firma Schmidt & Haensch, Berlin, wodurch eine objektive Ausmessung der Schwärzungen gewährleistet war.

4. Durchführung der Versuche. Es wurde zunächst untersucht, in welcher Weise sich bei dem Gemenge V<sub>1</sub> eine Aenderung im Hundertsatz der einzelnen

Bestandteile im Röntgenbild bemerkbar macht. Auf der Röntgenaufnahme ist ein Vielfaches von Interferenzen zu erkennen, die jeweils kennzeichnend für die Bestandteile des Gemenges sind. Die Intensität dieser Interferenzen ist ein Maß für die Menge der Gemengebestandteile. Ein Vergleich zwischen dem Röntgenbild des Gemenges V<sub>1</sub> und seiner Bestandteile wird durch Bild 2 ermöglicht. Die für die einzelnen Bestandteile: Quarz (Q), Soda (S), Kalkspat (K), Baryt (Ba) und Pottasche (P) charakteristischen Interferenzen sind in den Teilbildern bezeichnet. Durch Vergleich kann man sie im Röntgenbild des Gemenges V<sub>1</sub> erkennen, mit Ausnahme von Natriumsulfat und Kaliumnitrat, die im Gemenge nur zu 0,55% vertreten waren. Im übrigen besitzt das Gemenge V<sub>1</sub> nachstehende Zusammensetzung: Sand (Quarz) 64,7%, Soda 17,1%, Kalkspat 5,7%, Baryt 5,7% und Pottasche 5,7%<sup>17)</sup>. Um nun festzustellen, welche Grenze der Entmischung noch röntgenoptisch nachweisbar ist, wurde das Gemenge zusätzlich mit kleinen Mengen der Bestandteile versetzt, sorgfältig gemischt und wieder röntgenographisch aufgenommen. Da sich bei früher ausgeführten quantitativen Bestimmungen eine Gemengebestandteil-Beimengung im

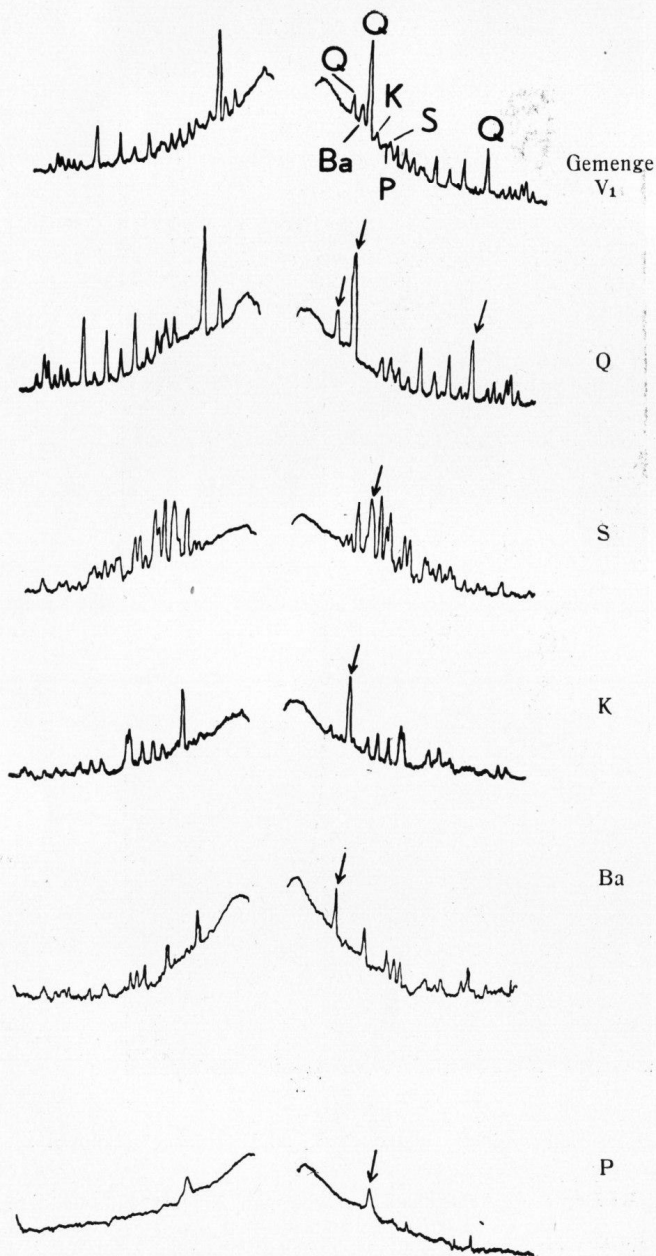


Bild 3.

Photometerkurven des Gemenges V<sub>1</sub> und seiner Bestandteile. (Uebersetzung 1:1,4.)

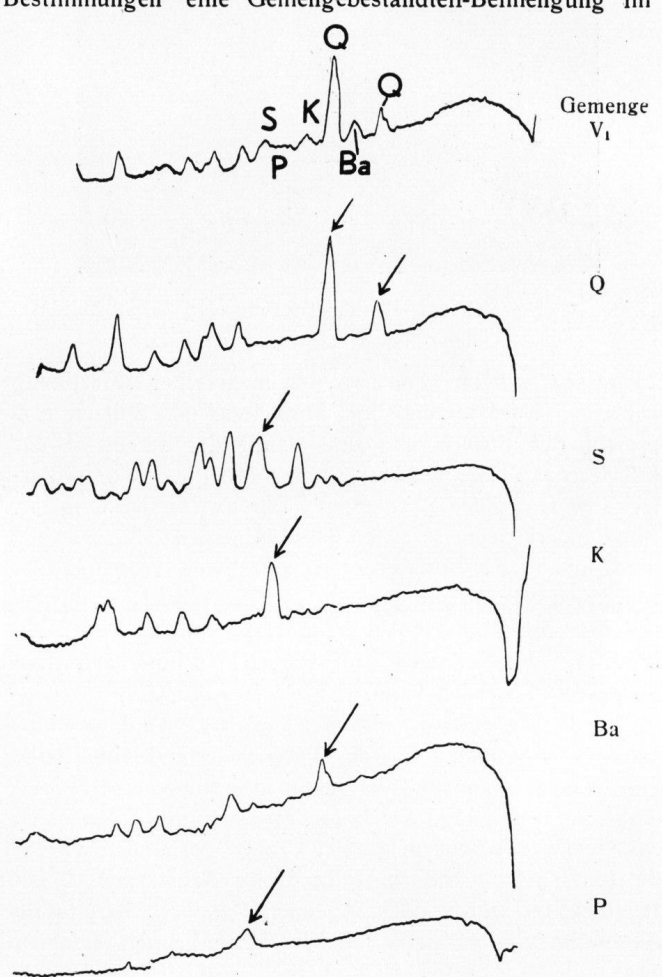


Bild 4.

Photometerkurven des Gemenges V<sub>1</sub> und seiner Bestandteile. (Uebersetzung 1:5.)

Verhältnis von 5 zu 100 Gewichtsteilen noch erkennen ließ, wurde bei diesen Versuchen mit diesem Mischungsverhältnis begonnen. Zu 100 Gewichtsteilen des Gemisches wurden jeweils 5 Gewichtsteile Sand, Kalkspat, Baryt, Soda und Pottasche zugemischt. Die Einwaagen waren folgende: zu 100 mg des im Mör-

<sup>17)</sup> Dieses Gemenge wurde nur für den Zweck der Untersuchung hergestellt.

ser feingepulverten Gemenges wurden 5 mg des gleichfalls feingepulverten Bestandteils zugewogen, worauf in einer Reibschale die sorgfältige Mischung mit Pistill und Pinsel erfolgte. Sodann wurde wie in Abschnitt 3 beschrieben verfahren.

In Bild 3 werden die Photometerkurven des Gemenges  $V_1$  und seiner Bestandteile entsprechend den Röntgenaufnahmen des Bildes 2 in einer Uebersetzung 1:1,4 und in Bild 4 in der Uebersetzung 1:5 wiedergegeben. Bild 5 zeigt die Photometerkurven des Gemenges  $V_1$  in der Uebersetzung 1:1,4 nach Beimischung von jeweils 5% seiner Bestandteile. Die aus dem Verlauf der Photometerkurven sich heraushebenden, für die zugemischten Bestandteile charakteristischen Interferenzen sind bezeichnet.

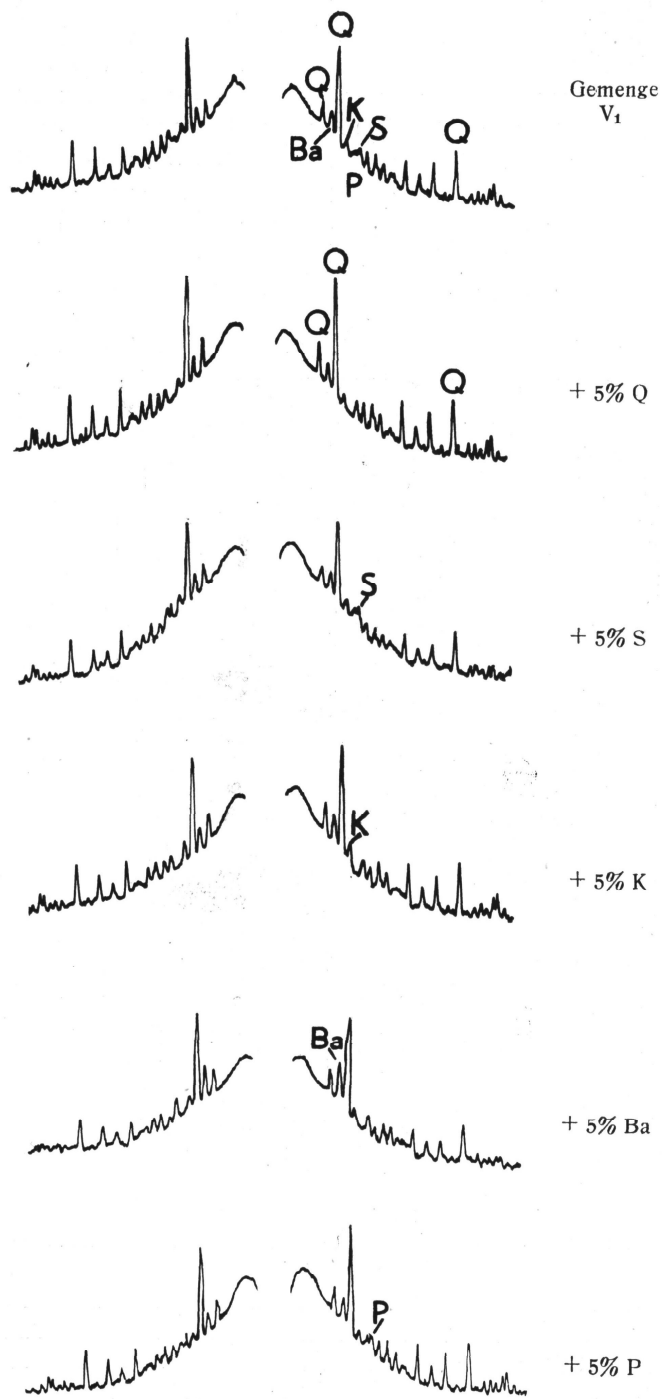


Bild 5. Photometerkurven des Gemenges  $V_1$  und des Gemenges nach Beimischung von 5% seiner Bestandteile. (Uebersetzung 1:1,4.)

Es erweist sich nun, daß eine Zumischung von 5 zu 100 in allen Fällen auf den Photometerkurven erkannt werden kann. Besonders deutlich ist die Aenderung bei Zumischung von Quarz, Kalkspat und Baryt.

In einer zweiten Versuchsreihe wurden jeweils 2,5 Gewichtsteile der Bestandteile auf 100 Gewichtsteile Gemenge zugemischt. Die in der üblichen Weise hergestellten Gemische wurden röntgenographisch aufgenommen und im Uebersetzungsverhältnis von 1:1,4 photometriert.

Wie der Beleg in Bild 6 beweist, sind Unterschiede in den einzelnen Interferenzen kaum feststellbar. Daher wurde der innere Teil der Interferenzen nahe dem Durchstoßpunkt in auseinandergezogenem Zustand mit dem Uebersetzungsverhältnis zu 1:5 erneut photometriert. Dem entspricht Bild 7. Ihm ist zu entnehmen, daß eine Zumischung von 2,5 Gewichtsteilen auf 100 Gewichtsteile

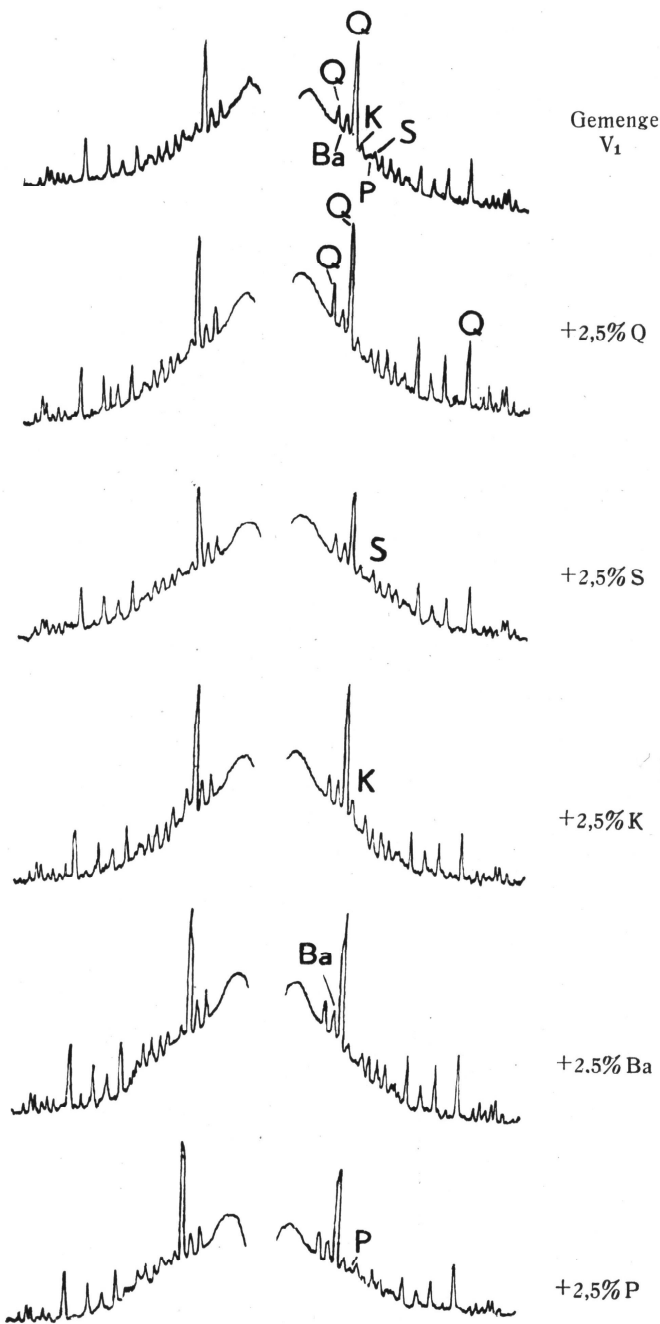


Bild 6. Photometerkurven des Gemenges  $V_1$  und des Gemenges nach Beimischung von 2,5% seiner Bestandteile. (Uebersetzung 1:1,4.)

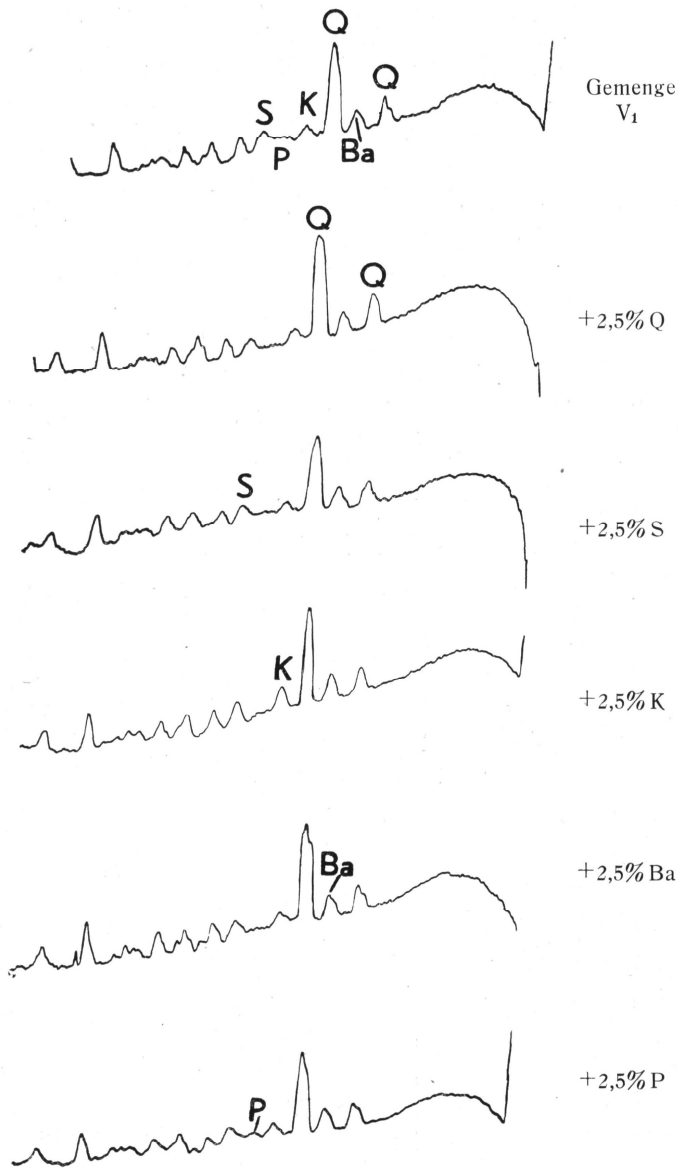


Bild 7.

Photometerkurven des Gemenges V<sub>1</sub> und des Gemenges nach Beimischung von 2,5% seiner Bestandteile. (Uebersetzung 1:5.)

des Gemenges nur noch bei Kalkspat und Pottasche beobachtbar ist. Da das Gemenge vor der Zumischung 5,7% Kalkspat enthielt, ist eine Zumischung von 2,5:100 noch sichtbar, denn diese Menge stellt fast 50% der ursprünglich vorhandenen Kalkspatmenge dar. Auch erleichtern die sehr scharfen Interferenzen des Kalkspates die Sichtbarmachung von Zumischungen. Pottasche zeigt im Gemenge zwar nur eine weniger scharf ausgeprägte Interferenz, doch liegt auch hier das Zumischungsverhältnis ähnlich wie beim Kalkspat. Bei den anderen Bestandteilen ist keine Zumischung nachweisbar. Die Zumischung von 2,5% Quarz zu den vorhandenen 64,7% ist für die röntgenographische Methode ein zu kleiner Unterschied, um noch eine sichtbare Aenderung der Schwärzungsintensität zu ergeben. Eine solche Empfindlichkeit für Sand ist aber offenbar gar nicht notwendig. Mengenmäßig und im Hinblick darauf, daß er im Mittelpunkt der Reaktionsfolgen bei der Brikettierung und beim Schmelzen steht, ist es wesentlicher, die Entmischung des Gemenges, bezogen auf den Sand als Hauptbestandteil, zu erkennen.

Nach den Versuchen mit künstlicher Aenderung der Gemengezusammensetzung wurde am Gemenge H ver-

sucht, eine Aenderung je nach Lage der aus seinem Brikett entnommenen Probe festzustellen. Aus dem Gemenge H wurden die sichtbaren Stücke an Glasscherben herausgeklaut und das Gemenge feinst im Mörser gemahlen. Von dem Brikett wurde, wie dies Bild 8 verdeutlicht, an vier verschiedenen Stellen je eine 1 g-Probe

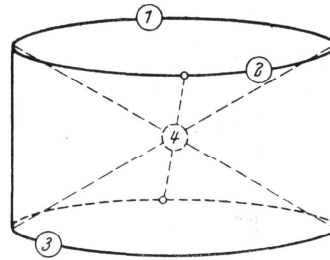


Bild 8. Schema der Probenentnahme aus einem Brikett des Gemenges H.

entnommen, aus ihr die groben Glasscherben entfernt und photometriert. Die Röntgenbilder werden in Bild 9 wiedergegeben. Da nur geringe Aenderungen zu erwarten waren, wurde sowohl mit der Uebersetzung 1:1,4 (Bild 10) als auch 1:5 (Bild 11) photometriert.

Es ergab sich, daß das Gemenge H und die Proben 1, 2, 4 des ihm entsprechenden Briketts eine ähnliche Zusammensetzung haben mit einer Schwankung von etwa  $\pm 2,5\%$ . Die vom Rande stammende Brikettprobe 3 weist einen wesentlich höheren Gehalt an Kalkspat und dafür

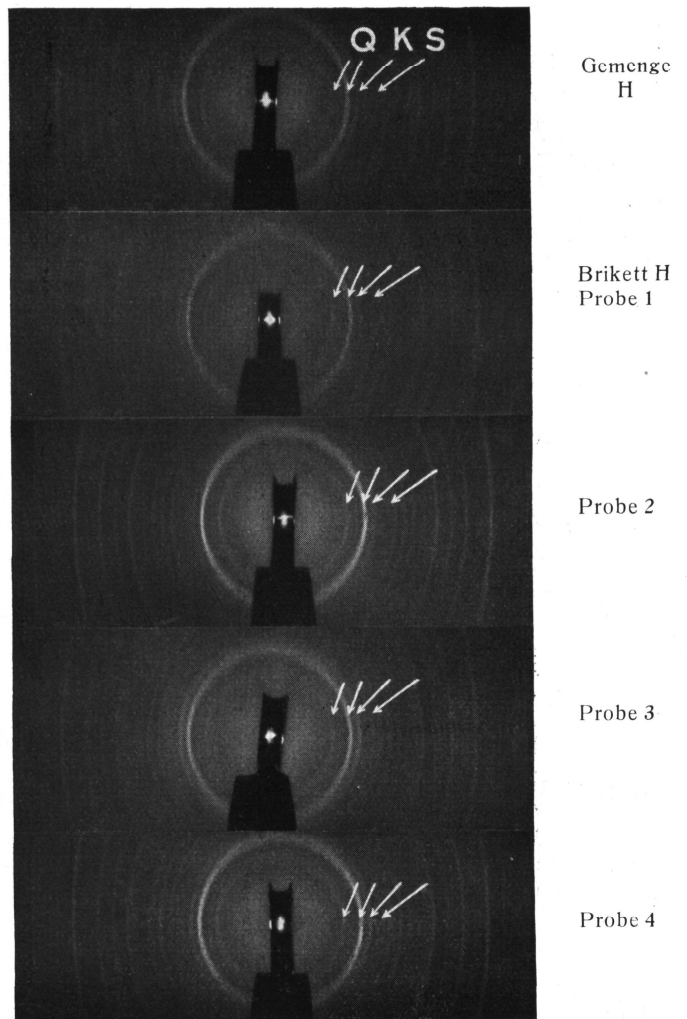


Bild 9.

Röntgenbilder des losen Gemenges H und des Gemenges H in Brikettform. (Uebersetzung 1:1,4.)

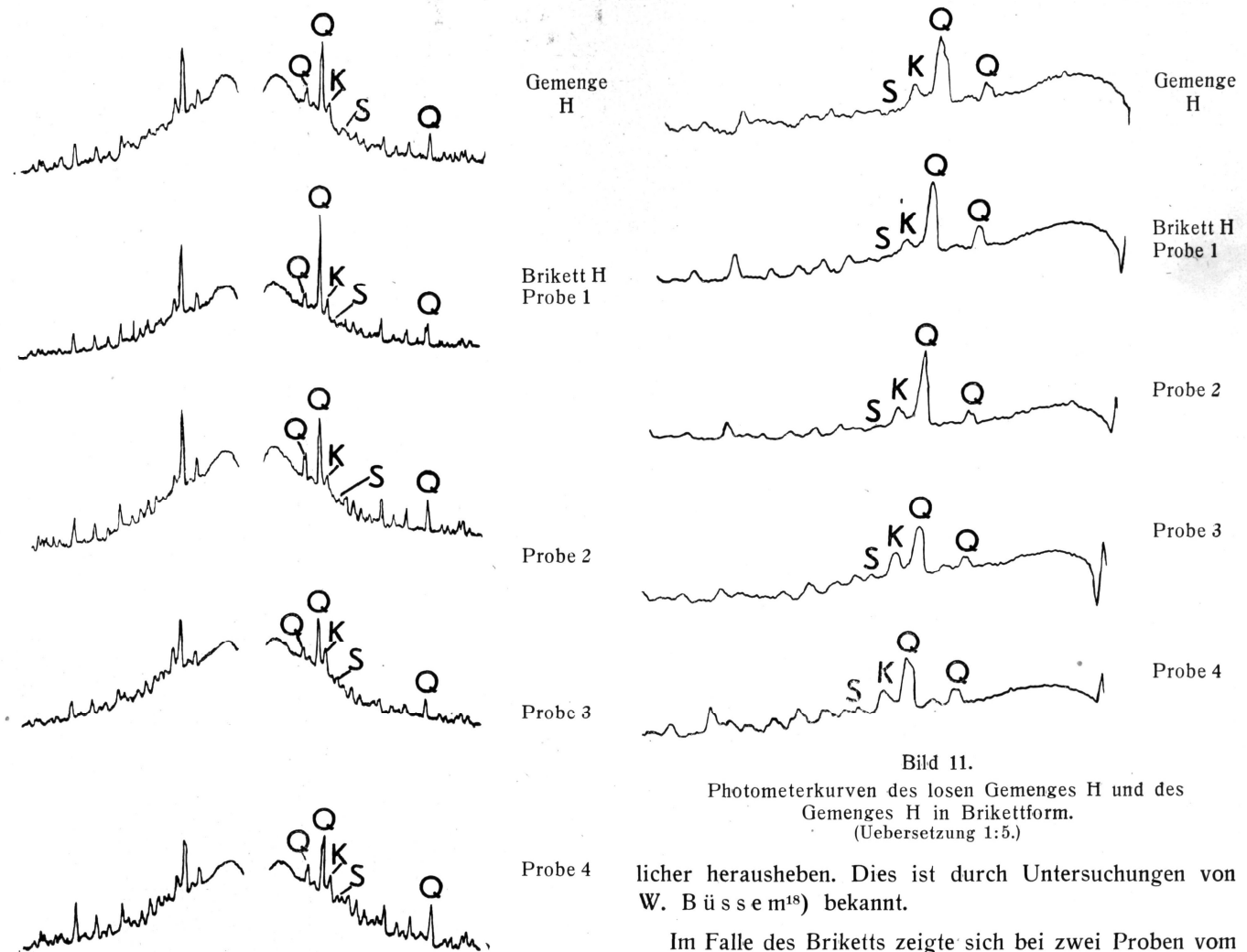


Bild 10.

Photometerkurven des losen Gemenges H und des Gemenges H in Brikettform. (Uebersetzung 1:1,4.)

Bild 11.

Photometerkurven des losen Gemenges H und des Gemenges H in Brikettform. (Uebersetzung 1:5.)

geringeren Gehalt an Quarz auf. Der Kalkspatgehalt des Gemenges betrug 9,2%, während bei der Brikettprobe sicherlich mit einem solchen von mindestens 15% zu rechnen sein dürfte.

5. Folgerungen und Zusammenfassung der Ergebnisse. Wie eingangs erwähnt wurde, tragen die geschilderten Versuche den Charakter von Tastversuchen, die jedoch in mancherlei Hinsicht bemerkenswert erscheinen, so daß man ihre Veröffentlichung wagen darf, in der Erwartung, daß dadurch eine fruchtbare Erörterung verschiedenster Gemenge- und -brikettierungsfragen veranlaßt wird.

Es ist zunächst festzustellen, daß unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen die Unterschiede bei Schwankungen von  $\pm 2,5\%$  ihre Grenze finden. Geringere Unterschiede lassen sich, wenigstens mit den bisher angewandten Methoden, höchstens vielleicht noch beim besonders scharfe Interferenzen liefernden Kalkspat nachweisen. Unterschiede der einzelnen Gefügebestandteile von  $\pm 5\%$  wurden auch von Zschacke (a.a.O.) auf chemischem Wege gefunden. Durch Anwendung monochromatisierter Röntgenstrahlen wird die Empfindlichkeit des geschilderten Verfahrens gesteigert, weil sich dann die Interferenzen aus der verringerten Streuschwärzung deut-

licher herausheben. Dies ist durch Untersuchungen von W. Büssem<sup>18)</sup> bekannt.

Im Falle des Briketts zeigte sich bei zwei Proben vom Rand und einer aus der Mitte des Briketts eine ungewöhnliche Gleichmäßigkeit, während eine Probe vom Rande anscheinend eine Entmischung durch Anreicherung von Kalkspat um 70% gegenüber dem Durchschnitt aufwies. Ob es sich hierbei um einen „Randzoneneffekt“, der beim Brikettieren des Gemenges auftreten kann, oder ob es sich um einen Zufall handelt, läßt sich nur feststellen, wenn an zahlreichen Briketts an einer vermehrten Anzahl von Stellen die beschriebenen Untersuchungen vorgenommen werden. Unbedingt zu beachten ist die ungewöhnlich geringe Menge, die nach dem röntgenographischen Verfahren rationell untersucht wird. Es darf wohl aus den vorliegenden Untersuchungen geschlossen werden, daß selbst in kleinsten Bestandteilen des Gemengebriketts im allgemeinen eine sehr gleichmäßige Verteilung der einzelnen Gemengebestandteile erreicht wurde.

Es ist geplant, diese Versuche fortzusetzen, um einerseits die Grenze der erreichbaren Genauigkeit festzustellen und andererseits die Möglichkeit eines „Randzoneneffektes“ zu überprüfen.

Der Deutschen Glastechnischen Gesellschaft danken wir für die Gewährung von Mitteln und für die Beschaffung des Untersuchungsmaterials, Herrn Dr. Joachim Endell und Fräulein Renate Zorn für die Durchführung der mühevollen Aufnahmen und ihrer Auswertung.

(14 710)

<sup>18)</sup> W. Büssem, Vortrag T. d. V. d. F. d. K. W. I. f. Silikatforsch., 8, 11—32; Ref. Angew. Chem., 46 (1933), S. 68; 51 (1938), S. 929.