

DK 539.213.1

## Einführung in die Grundlagen der Glasstruktur.

VON OTTO W. FLÖRKE, LOTHAR H. LEHNERT und HORST SCHOLZE.

Dreiergespräch auf der 29. Glastechnischen Tagung in Berlin am 11. Mai 1955 in Anlehnung an einen Schmalfilm, der von A. DIETZEL, O. W. FLÖRKE und H. SCHOLZE zusammengestellt und aufgenommen wurde.

(Mitteilung aus dem Max-Planck-Institut für Silikatforschung, Würzburg und aus der A.-G. der Gerresheimer Glashüttenwerke, vorm. Ferd. Heye, Düsseldorf-Gerresheim.)

(Eingegangen am 29. März 1956.)

Behandlung der zum Verständnis der Glasstrukturprobleme notwendigen kristallchemischen Grundlagen: Atomaufbau, Verbindungsbildung, Ionengröße und Koordinationszahl, Kristallgitter, Polarisation der Ionen, heteropolare und homöopolare Bindung. — Erläuterung der Struktur der kristallisierten und der glasigen Kieselsäure. Die Glasbildungstheorien von ZACHARIASEN und SMEKAL werden gestreift und dann verschiedene Glaseigenschaften (Viskosität, Ausdehnung, Auslaugbarkeit, Entmischungsneigung) im Hinblick auf die Struktur des Glases diskutiert.

Die folgende Darstellung bemüht sich, die derzeitigen Kenntnisse über die Glasstruktur so darzustellen, daß auch dem weniger Eingeweihten ein anschauliches Bild vermittelt wird. Dieser Absicht steht die Schwierigkeit entgegen, daß es sich im Grunde genommen um ein sehr verwickeltes Problem handelt. Die Autoren haben deshalb gewisse Dinge stark vereinfacht und sich auf die wesentlichen Gesichtspunkte beschränkt. Sie hielten sich inhaltlich an den in Berlin gezeigten Film und das daran angeschlossene Dreiergespräch.

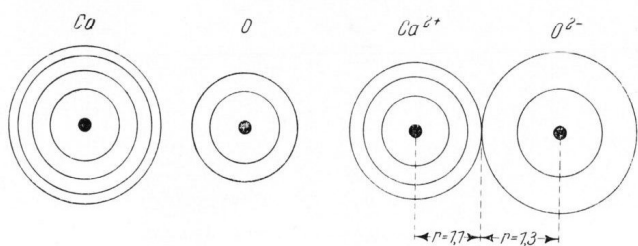


Bild 1. Schematische Darstellung des Calcium- und Sauerstoffatoms. Innen der Atomkern, außen die verschiedenen Elektronenschalen.

Bild 2. Schematische Darstellung eines CaO-Moleküls.

Ein Atom, etwa ein Calciumatom, besteht aus einem positiv geladenen Kern, den eine Hülle aus negativen Elektronen umgibt. Die Elektronen denkt man sich je nach Anzahl auf einer oder mehreren „Schalen“ angeordnet. Beim Calcium sind es vier Elektronenschalen (Bild 1).

Bei der Reaktion von Calciumatomen mit Sauerstoffatomen — der Sauerstoff hat zwei Elektronenschalen (Bild 1) — gehen die zwei Elektronen auf der äußersten Schale des Metallatoms, die sogenannten Valenzelektronen, zum Sauerstoff über. Bei diesem Vorgang entstehen zweifach positiv geladene Calcium-Ionen ( $\text{Ca}^{2+}$ ), sogenannte Kationen, und zweifach negativ geladene Sauerstoffionen ( $\text{O}^{2-}$ ), sogenannte Anionen (Bild 2). Dadurch ändert sich auch die Größe der

Atome: Entsteht aus einem Atom ein Kation, so wird es kleiner, entsteht ein Anion, so wird es größer. Auf Grund ihrer entgegengesetzten elektrischen Ladung ziehen sich die beiden Ionenarten an, sie nähern sich bis zu einem Gleichgewichtsabstand. Eine weitere Annäherung ist nicht möglich, weil sich die Elektronenhüllen im allgemeinen nicht durchdringen können. Die äußerste

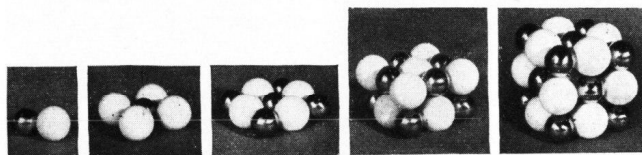


Bild 3. Aufbau des Kristallgitters von CaO. Dunkle Kugeln =  $\text{Ca}^{2+}$ , helle Kugeln =  $\text{O}^{2-}$ .

Elektronenhülle eines Ions bestimmt demnach seine „Größe“; ihr Radius heißt der Ionenradius  $r$ . Der Gleichgewichtsabstand zwischen einem Kation und einem Anion setzt sich zusammen aus dem Ionenradius des Anions und des Kations:  $r_{\text{Ca}^{2+}} + r_{\text{O}^{2-}}$  (Bild 2).

Bei der Reaktion zwischen Calcium und Sauerstoff bleibt es nicht bei der Bildung einzelner CaO-Moleküle. Jedes  $\text{Ca}^{2+}$  zieht mehrere  $\text{O}^{2-}$  aus seiner Umgebung an und umgekehrt jedes  $\text{O}^{2-}$  mehrere  $\text{Ca}^{2+}$ . In Bild 3 ist dieser schrittweise Aufbau eines Kristallgittermodells des CaO gezeigt.

Gittermodelle, die die Ionen in Form von undurchsichtigen Kugeln ( $\text{Ca}^{2+}$  = dunkle Kugeln,  $\text{O}^{2-}$  = helle Kugeln) veranschaulichen, sind im allgemeinen wenig übersichtlich. Bild 4 zeigt daher noch einmal das CaO-Gitter als „durchsichtiges“ Drahtmodell. Dieses Modell läßt erkennen, daß jedes Ca-Ion von 6-Ionen umgeben ist und umgekehrt: Dem Calcium sind 6 Sauerstoffe zugeordnet (koordiniert) und umgekehrt, die Koordinationszahl (KZ) ist in beiden Fällen 6.

Ordnet man um ein Zentralion mehrere Koordinationspartner an, so bauen diese mit ihren Schwerpunkten

einen Körper auf, ein Koordinationspolyeder, das im Falle von 6 regelmäßig angeordneten Partnern ein Oktaeder ist (Bild 4). Weitere derartige kristallchemisch wichtige Koordinationspolyeder sind:

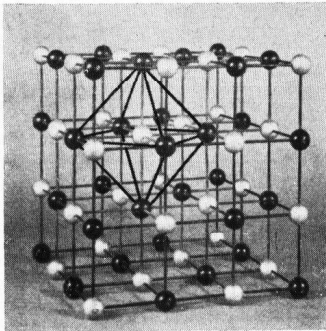


Bild 4. Drahtmodell des Kristallgitters von CaO mit eingezeichnetem Koordinationsoktaeder [CaO<sub>6</sub>]. Helle Kugeln = Ca<sup>2+</sup>, dunkle Kugeln = O<sup>2-</sup>.

der Würfel (Bild 5a) mit der KZ 8, das Tetraeder (Bild 5b) mit der KZ 4, das ebene Dreieck (Bild 5c) mit der KZ 3 und die Hantel (Bild 5d) mit der KZ 2.

Welche dieser verschiedenen Koordinationen sich bildet, hängt von dem Größenverhältnis der beteiligten Ionen ab. Es läßt sich bei bekannter Ionengröße leicht geometrisch ermitteln, welche Koordination sich bilden wird. In Bild 6 sind die Kugelmodelle verschiedener Koordinationen dargestellt. Man sieht, daß z. B. ein

bei gleichbleibender Zahl der Elektronenschalen (innerhalb der waagrechten Perioden des periodischen Systems) mit zunehmender Ionenladung abnimmt — der positive Kern zieht die Elektronen immer stärker an sich heran. Der Ionenradius nimmt aber auch mit abnehmender Zahl der Elektronenschalen (innerhalb der senkrechten

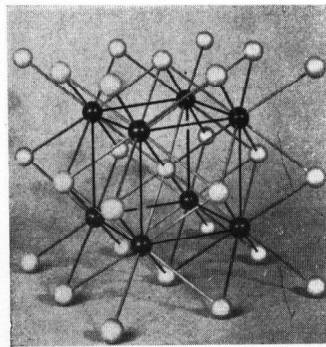


Bild 5a. Drahtmodell des Kristallgitters einer AB-Verbindung mit 8er-Koordination und eingezeichnetem Koordinationshexaeder [AB<sub>6</sub>].

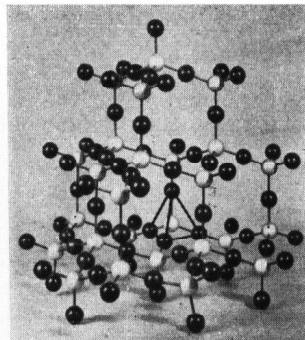


Bild 5b. Drahtmodell des Kristallgitters von Cristobalit (SiO<sub>2</sub>) mit eingezeichnetem Koordinationstetraeder [SiO<sub>4</sub>]. Helle Kugeln = Si<sup>4+</sup>, dunkle Kugeln = O<sup>2-</sup>.

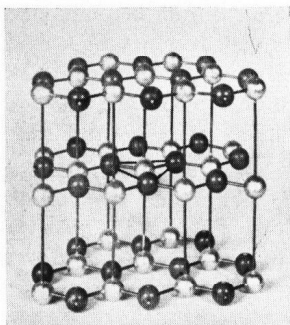


Bild 5c. Drahtmodell des Kristallgitters einer AB-Verbindung mit 3er-Koordination und eingezeichnetem Koordinationsdreieck [AB<sub>3</sub>].

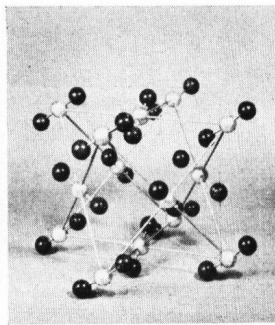


Bild 5d. Drahtmodell des Kristallgitters von CO<sub>2</sub>. Die C-Atome (helle Kugeln) sind hantelförmig von 2 O-Atomen (dunkle Kugeln) umgeben.

großes Kation nicht in eine Dreierkoordination „paßt“: Je größer das Kation ist, desto mehr Koordinationspartner benötigt es, um sich ringsum einzuhüllen. Dabei ist es wichtig, daß alle Anionen, die an der Koordination beteiligt sind, das Kation berühren.

In Bild 7 sind die glastechnisch wichtigsten Kationen in ihren relativen Größenverhältnissen dargestellt. Man erkennt, daß (entsprechend den Pfeilen) der Ionenradius

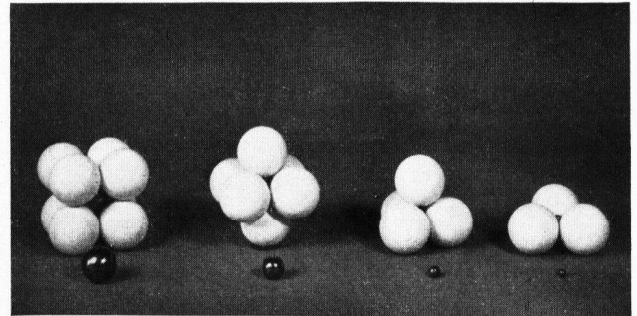


Bild 6. Kugelmodelle der 8er-, 6er-, 4er- und 3er-Koordination von Bild 5a, 4, 5b und 5c. Die Größe der entsprechenden Zentralionen zeigen die davorliegenden dunklen Kugeln im Verhältnis zu den durch die hellen Kugeln dargestellten Sauerstoffionen.

bei gleichbleibender Zahl der Elektronenschalen (innerhalb der waagrechten Perioden des periodischen Systems) mit zunehmender Ionenladung abnimmt — der positive Kern zieht die Elektronen immer stärker an sich heran. Der Ionenradius nimmt aber auch mit abnehmender Zahl der Elektronenschalen (innerhalb der senkrechten

Wertigkeit:

	7+	2+	3+	4+
	<i>Li</i>	<i>Be</i>	<i>B</i>	<i>C</i>
	<i>Na</i>	<i>Mg</i>	<i>Al</i>	<i>Si</i>
↑			O <sup>2-</sup>	
	<i>K</i>	<i>Ca</i>		
	→			

Bild 7. Schematische Darstellung der glastechnisch wichtigsten Ionen in ihrem relativen Größenverhältnis.

Gruppen des periodischen Systems) ab. Zum Vergleich ist noch ein Sauerstoffion dargestellt.

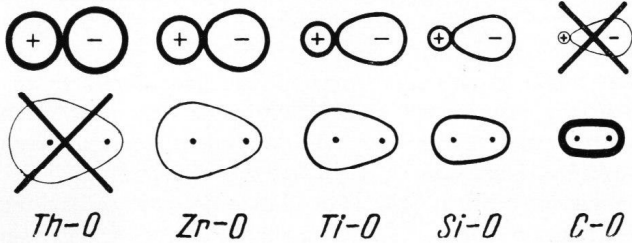
Die Vorstellung, daß die Ionen starre Kugeln sind, ist nicht ganz zutreffend. Das starke positive Feld hochgeladener und/oder kleiner Kationen zieht die Elektronenwolke der meist viel größeren Anionen, im vorliegenden Falle also die des Sauerstoffes, zu sich heran. Die Anionen werden deformiert oder polarisiert, wie es in Bild 8 für die 4wertigen Kationen und Sauerstoff dargestellt ist. Die Deformation ist um so stärker, je kleiner das Kation und je höher geladen es ist, d. h. je höher seine Feldstärke ist.

Mit zunehmender Deformation des Anions ändert sich die chemische Bindungsart. Die reine Ionenbindung (heteropolare Bindung), die nur bei undeformierten Anionen vorliegt, geht mit zunehmender Deformation

allmählich in Atombindung (homöopolare oder kovalente Bindung) über. Der wirkliche Bindungszustand ist eine Überlagerung beider Bindungsarten entsprechend der Stärke der Zeichnungen in Bild 8.

Es gibt Ionen, deren Größe sie befähigt, zwei verschiedene Koordinationen mit einem bestimmten Anion zu bilden. Zum Beispiel kann Al eine 6er- und eine 4er-

Ionenbindung oder heteropolare Bindung (ungerichtet)



Atombindung oder homöopolare oder kovalente Bindung (gerichtet)

Bild 8. Darstellung der zunehmenden Deformation des Sauerstoffions  $\ominus$  durch die 4-wertigen Kationen  $\oplus$  mit abnehmendem Ionenradius (obere Reihe). Eine heteropolare C-O-Bindung ist nicht mehr sinnvoll, denn hier gehören die Elektronen beiden Kernen gemeinsam an, wie in der unteren Reihe dargestellt ist. Beim Th-O ist die Darstellung als homöopolare Bindung nicht mehr sinnvoll, weil diese Bindung praktisch rein heteropolar ist.

Koordination mit Sauerstoff bilden. Ist eine Al-O-Koordination von relativ starken positiven Kationen umgeben, so werden die das  $Al^{3+}$  umhüllenden Sauerstoffionen durch die starken Kationen ebenfalls deformiert (kontrapolarisiert). Dadurch wird die Koordination aufgeweitet, es entsteht eine  $[AlO_6]$ -Gruppe (Bild 9). Dies ist z. B. im Korund der Fall. Ist das umgebende positive

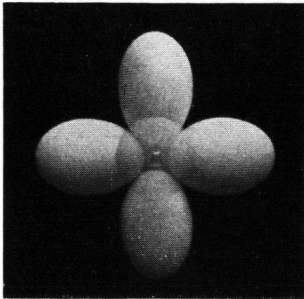


Bild 9. Modell einer  $[AlO_6]$ -Gruppe.

Dunkle Kugel =  $Al^{3+}$ , zweiseitig deformierte helle Kugel =  $O^{2-}$ . Die Sauerstoffionen sind durch die benachbarten starken Kationen (nicht abgebildet) sehr stark kontrapolarisiert.

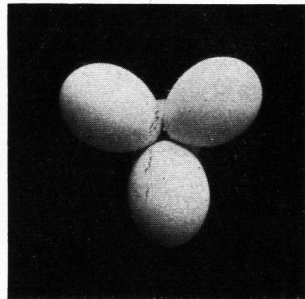


Bild 10. Modell einer  $[AlO_4]$ -Gruppe.

Dunkle Kugel =  $Al^{3+}$ , einseitig deformierte helle Kugel =  $O^{2-}$ .

Feld aber schwach, so zieht das zentrale Aluminium die Sauerstoffe stärker zu sich heran, es entsteht eine dichter gepackte  $[AlO_4]$ -Gruppe (Bild 10), wie z. B. im Na-, K-, Ba-Aluminat oder in den entsprechenden Alumosilikaten.

Silicium tritt in den Silikaten immer in 4er-Koordination mit Sauerstoff auf. Die  $SiO_4$ -Tetraeder lagern sich in den Si-reichen Verbindungen so zusammen, daß sie über gemeinsame Sauerstoffionen miteinander verknüpft sind. Da sich die hochgeladenen Siliciumionen gegenseitig sehr stark abstoßen, können 2  $SiO_4$ -Tetraeder höchstens eine gemeinsame Ecke haben, nicht aber ge-

meinsame Kanten oder gar Flächen (Bild 11). Es ist zwar auch eine Kantenverknüpfung bekannt (Faser-Kieselsäure), doch ist diese Modifikation wenig stabil.

Die kristallisierte Kieselsäure baut sich aus  $SiO_2$  als ein Gerüst von  $SiO_4$ -Tetraedern auf. Ein isoliertes  $SiO_2$ -Molekül (Bild 12) ist nicht beständig, das Si ist bestrebt, sich mit vier O zu umgeben und dadurch seine Ladung abzuschirmen (Bild 13). So entsteht ein räumliches Gerüst von  $SiO_4$ -Tetraedern (Bild 14), hier das Kristallgitter des Cristobalits. Das oberste Bauprinzip ist das  $SiO_4$ -Tetraeder; die Tetraeder verknüpfen sich unter-

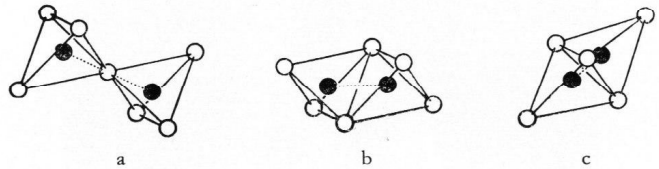


Bild 11. Möglichkeiten der Verknüpfung von Koordinationstetraedern.  $\bullet = Si^{4+}$ ,  $\circ = O^{2-}$ . a = Ecken-Verknüpfung, b = Kanten-Verknüpfung, c = Flächen-Verknüpfung.

einander so, daß regelmäßige 6er-Ringe aus Sauerstoffatomen und damit große Lücken entstehen, die man in Bild 13 und 14 sehr gut erkennen kann.

Bringt man Kieselsäurekristalle (Cristobalit oder Quarz) zum Schmelzen, so bricht deren regelmäßiges  $SiO_4$ -Tetraeder-

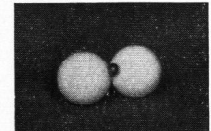


Bild 12. Kugelmodell eines  $SiO_2$ -Moleküls. Dunkle Kugel =  $Si^{4+}$ , helle Kugeln =  $O^{2-}$ .

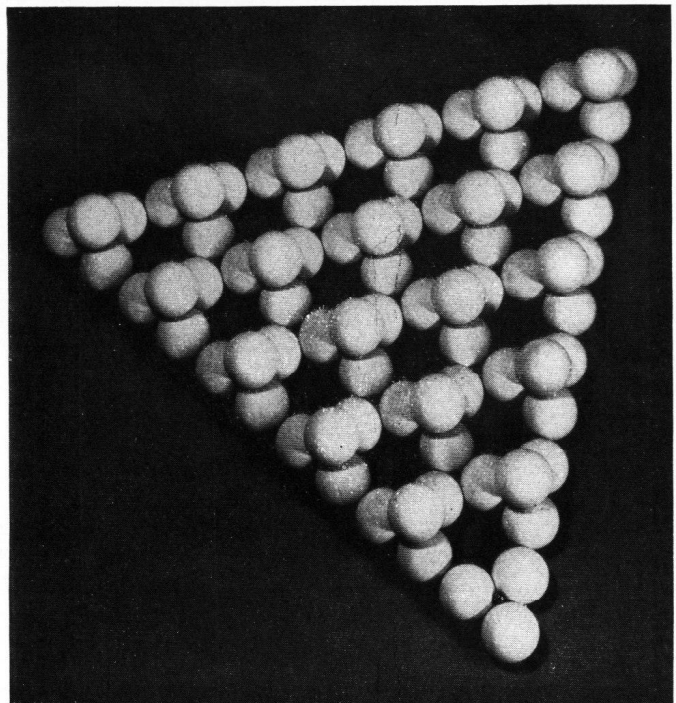


Bild 13. Kugelmodell einer Schicht aus  $SiO_4$ -Tetraedern. Die Si sitzen in den Schwerpunkten der Sauerstofftetraeder.

Gerüst zusammen, es entsteht die Kieselsäureschmelze, in der die Tetraeder zerschlagen sind. Beim raschen Erstarren der Schmelze können sich die Tetraeder nicht regelmäßig aggregieren, es entsteht das Kieselglas, dessen Strukturmodell Bild 15 wiedergibt. Die strenge Regelmäßigkeit des kristallinen Zusammen-

halts, die Fernordnung ist verlorengegangen, es gibt nur noch die Nahordnung in den Tetraedern, selbst diese ist zum Teil zerstört, d. h. teilweise sind auch Si-O-Bindungen aufgerissen. Das Entscheidende für die Struktur des Glases ist aber, daß sich auch hier noch das Raumnetzwerk aus  $\text{SiO}_4$ -Tetraedern — allerdings aufgelockert und ungeordnet — behauptet.

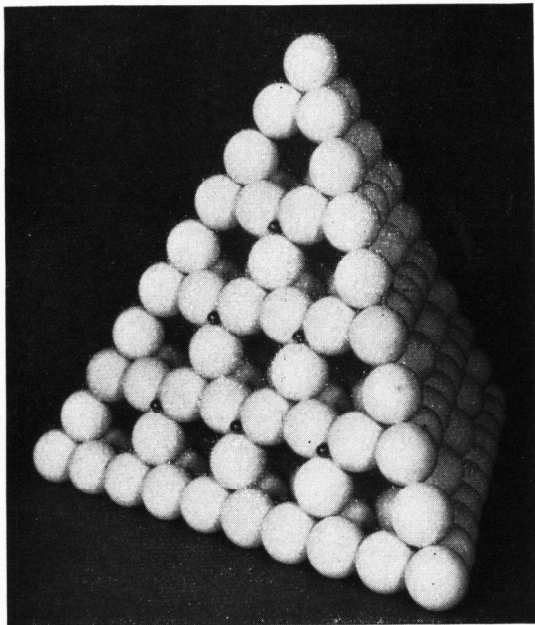


Bild 14. Kugelmodell des Cristobalitgitters.

Neben  $\text{SiO}_2$  gibt es noch andere Oxyde, die glasig erstarren können. Lange Zeit war es nicht möglich, theoretisch vorauszusagen, welche Oxyde diese Fähigkeit besitzen. Erst in den dreißiger Jahren formulierte W. H. ZACHARIASEN, aufbauend auf den kristallchemischen Vorstellungen von V. M. GOLDSCHMIDT, seine

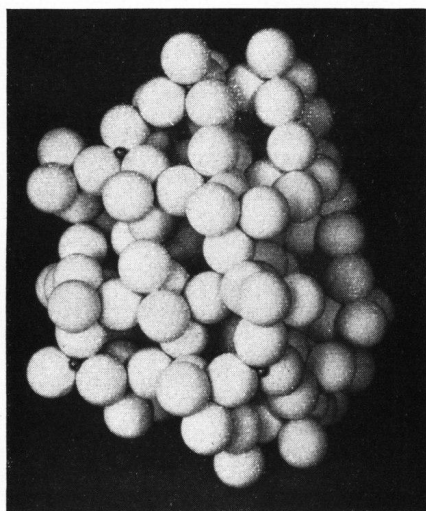


Bild 15. Kugelmodell des Kieselglases.

strukturellen Bedingungen, die aussagen, welche Oxyde glasig erstarren können. Diese Bedingungen lassen sich kurz zusammenfassen: Der Sauerstoff soll mit höchstens 2 Kationen verbunden sein (KZ 2). Die Sauerstoffpolyeder sollen nur Ecken gemeinsam haben und müssen ein regelloses räumliches Netzwerk bilden. Diese Bedingungen erfüllen die Oxyde der 3-, 4- und 5-wertigen Ele-

mente, z. B.:  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  und  $\text{As}_2\text{O}_5$ .

Die Vorstellungen von ZACHARIASEN sind rein geometrischer Natur, während über die energetischen Bedingungen, d. h. über die Bindungsart der das Glas aufbauenden Atome, die Theorie von A. SMEKAL Auskunft gibt: Nur wenn gemischte Bindungen vorhanden sind, kann eine Schmelze glasig erstarren. Diese gemischten Bindungen sind im Falle der Kieselgläser und anderer Oxydgläser so aufzufassen, daß die Bindung zwischen Kation und Sauerstoff als solche gemischt ist, teils heteropolar, teils homöopolar. Beim Erstarrungsvorgang ergibt sich eine Konkurrenz des gerichteten homöopolaren Bindungstyps mit dem ungerichteten heteropolaren, und es ist in der relativ kurzen Zeit der Abkühlung nicht möglich, daß sich eine kristalline Ordnung aufbaut. Es kann auch vorkommen, daß von einem Atom zu einem Bindungspartner eine gerichtete, zu einem anderen Bindungspartner eine ungerichtete Bindung besteht. Dies sind aber Fälle, die hier nicht betrachtet werden sollen.

Auch in einem Mehrkomponenten-Glas, etwa einem Natronkalkglas, gibt es ein räumliches Netzwerk aus  $\text{SiO}_4$ -Tetraedern, in dessen Lücken sich die zugefügten Kationen  $\text{Na}^+$  und  $\text{Ca}^{2+}$  einlagern. Da diese aber, wie aus den vorhin formulierten Bedingungen hervorgeht, kein regelloses räumliches Netzwerk bilden können, müssen sie in dem Maße, wie sie in das Glas eingebaut werden, das  $\text{SiO}_4$ -Netzwerk verändern. Deswegen wird die Unterscheidung zwischen Netzwerkbildern und Netzwerkwandlern getroffen. Die Netzwerkwandler spalten die Si-O-Verknüpfungen auf, es bilden sich sogenannte Trennstellen (Bild 16a). Das schematisierte

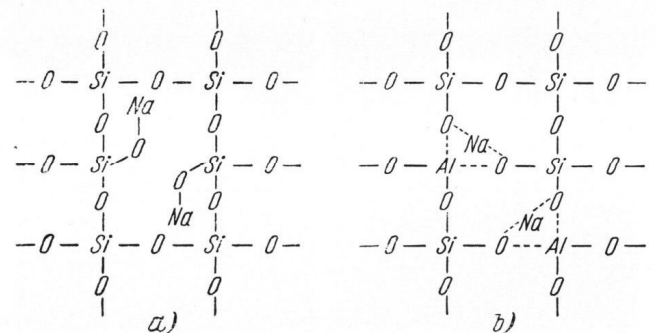


Bild 16a. Schematische Darstellung der Trennstellenbildung durch die Einführung von  $\text{Na}_2\text{O}$  in das Kieselglasgerüst.

Bild 16b. Schematische Darstellung der Verknüpfung von Trennstellen von Bild 16a durch die Einführung von Tonerde in das Natronglas. Die punktierten Bindungen stellen formal halbe Valenzen dar. In Wirklichkeit sind alle Al-O-Bindungen nur  $3/4$ -Valenzen, so daß die Struktur elektro-neutral ist.

Bild 16a kann leicht zu einer falschen Auffassung führen, denn das Natriumion ist in Wirklichkeit nicht nur an ein Sauerstoffion gebunden, sondern versucht, sich koordinativ mit mehreren, im allgemeinen 6 bis 8, Sauerstoffionen zu umgeben. Dies ist ohne weiteres möglich, weil es ja in die Lücken des Netzwerkes eingebaut ist und ringsum von den Sauerstoffen der  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder umgeben wird. — Die Netzwerkwandler setzen also den Vernetzungsgrad des Glases herab. Die Entstehung der Trennstellen bedingt gleichzeitig eine Änderung der Glaseigenschaften.

So kann man z. B. auf einfache Weise die Erniedrigung der Viskosität von Kieselglas bei Zugabe von Natron oder Kalk erklären. Es sind mehr Trennstellen vorhanden, d. h. das Glas wird im Schmelzbereich flüssiger sein. Allerdings ist der Einfluß von Natron bzw. Kalk auf die Zähigkeit nicht gleichartig. Zwar erzeugt 1 Na<sub>2</sub>O ebenso wie 1 CaO eine Trennstelle (von den durch Wärmeschwingungen im Schmelzfluß erzeugten Trennstellen abgesehen). Aber die eingelagerten Na bzw. Ca und ihre Sauerstoff-Koordinationen verknüpfen auch wieder die getrennten SiO<sub>4</sub>-Tetraeder. Diese Verknüpfung macht sich bei niederen Temperaturen (geringen Wärmeschwingungen) umso stärker bemerkbar, je höher die Feldstärke des eingebauten Kations ist, d. h., je stärker seine Bindungen zu den umgebenden Sauerstoffionen sind. Ca<sup>2+</sup> oder noch stärkere Kationen, z. B. Ti<sup>4+</sup>, ergeben in diesem Temperaturbereich also eine höhere Zähigkeit als z. B. Na<sup>+</sup>. Bei hohen Temperaturen dagegen ist das Koordinationsbestreben der Kationen so groß, daß es zusammen mit den starken Wärmeschwingungen ausreicht, um benachbarte SiO<sub>4</sub>-Tetraeder zu zerreißen und damit die Zähigkeit stärker zu erniedrigen als schwache Kationen wie Na. So kommt es, daß kalkreiche oder titanhaltige Schmelzen bei hohen Temperaturen sehr dünnflüssig sind. Der Kalk und ähnliche Oxyde mit relativ starken Kationen bewirken also im Schmelzbereich eine Erniedrigung der Viskosität, während sie sie bei tieferer Temperatur erhöhen, d. h. sie machen das Glas kurz.

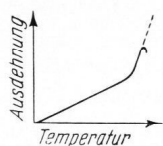


Bild 17. Ausdehnungskurve eines Glases.

Der Einfluß der Temperatur auf die Viskosität soll noch etwas weiter erläutert werden. Bei den Schmelztemperaturen des Glases ist das Netzwerk mehr oder weniger zerschlagen. Mit sinkender Temperatur aggregiert es sich mehr und mehr und die Viskosität steigt. Wie schon gesagt, führt dies aber beim Glas nicht bis zur vollständigen Vernetzung. Je größer die Aggregate werden, desto schwieriger gelingt es ihnen, sich zusammenzulagern. Die fortschreitende Vernetzung braucht immer mehr Zeit. Dieses Temperaturgebiet, in dem alle thermischen Glaseigenschaften zeitabhängig werden, ist der Einfrier- oder Transformationsbereich. Kühlt man weiter ab, so bleiben einzelne Stellen koordinativ unbesättigt, allerdings um so weniger, je langsamer man abkühlt. Am schönsten zeigt das die Ausdehnungskurve eines Glases (Bild 17). Unterhalb des Transformationsbereiches gibt es nur noch die durch die normale Wärmeschwingung verursachte Ausdehnung, der sich oberhalb dieses Bereiches die Ausdehnung durch die Netzerk-aufspaltung überlagert, so daß die Ausdehnungskurve steiler wird, bis schließlich die Erweichung einsetzt.

In der Praxis kann man nicht warten, bis ein Glas auch nur annähernd strukturell stabilisiert ist. Von den technischen Gläsern verlangt man nur, daß sie nach der Kühlung möglichst von mechanischen Spannungen frei sind. Der Kühlprozeß wird je nach Wandstärke und Wärmeleitung des Glases so schnell geführt, daß keine mechanischen Spannungen mehr zurückbleiben. Ein solches Glas ist aber strukturell noch nicht „zur Ruhe gekommen“. Bei der Herstellung optischer Gläser muß man sehr viel sorgfältiger kühlen. Hier müssen nicht nur alle meßbaren Spannungen beseitigt werden, sondern vor

allem soll das Glas auch möglichst strukturell stabilisiert sein. Das Gleichgewicht der einzelnen Koordinationen gegeneinander soll weitgehend erreicht werden, denn der Brechungsindex ist deutlich von der Struktur des Glases abhängig.

Neben der Viskosität werden auch andere Eigenschaften des Glases durch den Einbau der Netzwerk-wandler beeinflusst. Von praktischer Bedeutung ist z. B. bei den Spiegelgläsern die Oberflächenhärte, die ebenfalls durch Kalk verbessert wird. Bedingt durch die feste Bindung der feldstarken Calciumionen gegenüber den Natriumionen wird das aufgelockerte Netzwerk wieder kontrahiert. Noch mehr wirkt sich in dieser Richtung ein wesentlich stärkeres Kation aus, weshalb man z. B. zu Hartgläsern Titan zusetzt.

In diesem Zusammenhang sei auch die Auslaugbarkeit erörtert. Mit zunehmendem Alkaligehalt steigt bei Natronkalkgläsern die Auslaugbarkeit stark an, denn das Alkali ist im Glase relativ schwach gebunden. Hält man den Alkaligehalt konstant und ersetzt SiO<sub>2</sub> durch CaO, so verbessert sich die chemische Widerstandsfähigkeit des Glases. Wie bereits erwähnt, kontrahiert das Calciumion das aufgespaltene Netzwerk; die Folge davon ist eine geringere Auslaugbarkeit. Die ebenfalls bekannte Verbesserung der Auslaugbarkeit durch Ton-

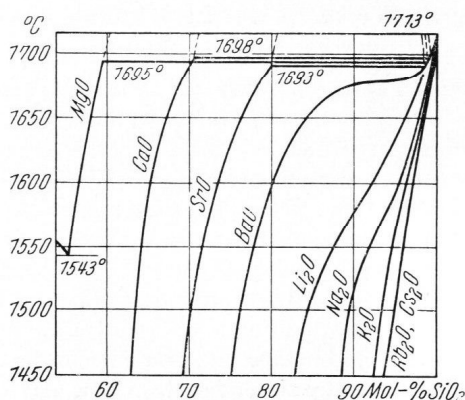


Bild 18. Ausschnitte aus den Phasendiagrammen von SiO<sub>2</sub> mit den Alkali- und Erdalkalioxyden [nach KRAČEK].

erde hat aber eine andere Ursache. Während das Calcium noch ein echter Netzwerk-wandler ist, kann Aluminium unter bestimmten Bedingungen ein Netzerk-bildner sein. Es tritt im Glas an die Stelle des 4-wertigen Siliciums. Zum Valenzausgleich fehlt aber dann eine positive Ladung, die z. B. von einem Natriumion geliefert wird (Bild 16b), d. h. durch Tonerdezusatz werden in einem Natronglas vorhandene Trennstellen wieder geschlossen. Das Natriumion wird in der Nähe des Aluminiums fixiert, ohne daß eine Trennstelle entsteht, ein Tonerdezusatz muß daher auch gleichzeitig die Viskosität erhöhen.

Eine z. Z. akute Frage ist, ob die verschiedenen Ionenarten gleichmäßig in der Glasstruktur verteilt sind, oder ob es lokale Anreicherungen bestimmter Komponenten gibt. Betrachtet man die kieselsäurereiche Seite der Zweistoffsysteme der Alkali- und Erdalkalioxyde mit SiO<sub>2</sub> (Bild 18), so erkennt man, daß mit zunehmender Feldstärke des Kations die Entmischungsneigung zunimmt, was zu lokalen Schwarmbildungen führt. Es wechseln (submikroskopische) Bezirke von relativ rei-

nem  $\text{SiO}_2$  mit solchen ab, in denen die Alkalien, Erdalkalien usw. angereichert sind. Aber nicht nur die basischen Komponenten zeigen diese Tendenz, sondern auch saure Glasoxyde, wie z. B. die Phosphorsäure (Phosphattrübung) und die Borsäure beim Vycor-Glas.

Abschließend sei noch ein letztes Problem mit ausgesprochen praktischer Bedeutung diskutiert. Es wird immer wieder beobachtet, daß ein Glas je nach seiner Wärmevergangenheit verschiedene Eigenschaften zeigt, die durch Änderungen im strukturellen Aufbau verursacht sein sollen. In der Wanne ändert das Glas aber

durch Auflösung der Wannensteine, Verdampfung und Aufnahme von  $\text{SO}_3$  aus der Ofenatmosphäre seine chemische Zusammensetzung in einem gewissen Umfang, was natürlich Struktur- und Eigenschaftsänderungen nach sich zieht. Dagegen ist es theoretisch so, daß bei genau eingehaltenen Abkühlungsbedingungen ein mehrmals wieder aufgeschmolzenes Glas, das seine chemische Zusammensetzung dabei nicht ändert, immer wieder die — statistisch gesehen — gleiche Ausbildung seiner Struktur und damit gleiche Eigenschaften ergibt. (27011)

DK 662.614:666.1.031.2.012.32:66.012.32

## Veränderungen des Wärmeverbrauchs von Wannen und ihre Ursachen.

VON RUDOLF GÜNTHER UND WOLFGANG KAHLERT, Frankfurt (Main).

Mitteilung aus der Hüttentechnischen Vereinigung der Deutschen Glasindustrie.

(Eingegangen am 14. März 1956.)

Die Bestimmung des Wärmeverbrauchs von Wannen und die dafür maßgeblichen Einflußgrößen waren schon oft Gegenstand von Diskussionen, dagegen hat man sich bisher sehr wenig mit den Veränderungen befaßt, denen der Wärmeverbrauch von Öfen im Laufe der Zeit unterworfen ist, und die sich nur zum kleinen Teil aus einfachen Alterungserscheinungen erklären lassen. Das Beobachtungsmaterial zu diesem Thema war bisher recht spärlich. Deshalb wurde Zahlenmaterial gesammelt, das Aufschluß darüber gibt, wie sich der Wärmeverbrauch mit der Zeit verändert. Die Ergebnisse werden wiedergegeben und diskutiert.

### 1. Bisherige Versuche zur Berechnung des Wärmeverbrauchs von Wannen.

Es ist bekannt, daß sich der Wärmeverbrauch von Wannen nicht exakt auf Grund der einzelnen Wärmeübertragungsvorgänge, Verluste usw. errechnen läßt. Man müßte zu diesem Zweck die Wärmeübergangsverhältnisse im Oberofen rechnerisch behandeln können, was bis heute unmöglich ist, und müßte außerdem in mühevoller, langdauernder Kleinarbeit die Verluste der einzelnen Teilflächen der Wände bestimmen, was wegen der komplizierten Ableitungs- und Abstrahlungsverhältnisse, z. B. zwischen Wanne und Brennerschacht, oder einfach wegen der ungenügenden Kenntnis der Luftströmungsverhältnisse im Hüttenraum niemals zuverlässig gelingt. Aus diesem Grund hat es nicht an Versuchen gefehlt, den Wärmeverbrauch von Öfen mit Hilfe von Kennzahlen vorzubestimmen. Diese Kennzahlen beruhen auf dem Versuch, die zahlreichen Einflußgrößen, die den Wärmeverbrauch bestimmen, aus der Erfahrung entweder direkt oder über einfache Rechnungen zu erfassen.

Die Art dieser Einflüsse, wie Schmelzleistung, Ofengröße, Ofenart, Brennstoffart, Ofenalter usw., ist oft diskutiert worden. Man weiß auch, daß die einzelnen Einflüsse mit einem zunächst unbekanntem Gewicht auf den Wärmeverbrauch einwirken. Es kommt also immer darauf an, die Einflüsse verschiedener Faktoren soweit wie möglich voneinander zu trennen und diese Einflüsse um so genauer zu erfassen, je größer ihre relative Bedeutung ist.

Über die heute anerkannten Definitionen der wichtigsten Kenngrößen wurde erst vor kurzem berichtet [1]. Leider gelingt es bisher nicht, Zahlenwerte anzugeben, welche klar aussagen, wie stark sich die einzelnen Einflußgrößen auf den Wärmeverbrauch auswirken. Man kann z. B. nicht angeben, wie sich der spezifische Wärmeverbrauch verändert, wenn man einen Ofen bei gleicher Leistung von Weißglas auf Braunglas umstellt, oder wenn man den Alkaligehalt des Glases um 1 oder

2% verändert, oder was eintritt, wenn man die Ofen-temperatur um  $30^\circ$  heraufsetzt.

Schon frühzeitig befaßte man sich deshalb, besonders in Deutschland und England, mit Versuchen, diese Einflußgrößen exakt zu bestimmen.

#### 1.1. Kenngrößen von FRIEDMANN und MOORSHEAD.

FRIEDMANN [2] betonte, daß eine in Prozenten ausgedrückte Wärmebilanz des gesamten Ofens allein kein vollständiges Bild über das Verbrauchsverhalten des Ofens gibt, besonders wenn der bedeutende Posten der Oberofenverluste nur als Differenz aus Brennstoffwärme, Nutzwärme, Unterofenverlust und Abgasverlust errechnet wird. Er definierte eine Reihe von Kennzahlen, die das wärmetechnische Verhalten der Ofenelemente charakterisieren sollen, darunter das Verhältnis der im Oberofen verfügbaren Wärme, also der Nutzwärme plus aller Oberofenverluste, zu der gesamten in den Ofen eingebrachten Wärme — diesen Wert nennt man heute den feuerungstechnischen Wirkungsgrad  $\eta_f$  — und den Wirkungsgrad der Wärmerückgewinnung. FRIEDMANN unterbaute seine Überlegungen mit quantitativen Angaben, die sich auf die damals vorliegenden Erfahrungen der HVG bzw. ihrer Vorgängerin, der WBG, stützten. Er wies auch darauf hin, daß man die Verbrauchswerte von zwei Öfen nur miteinander vergleichen darf, wenn man sie auf ähnliche Bau- und Betriebsverhältnisse umrechnet.

Sicher böten die von FRIEDMANN angegebenen Kennwerte eine gewisse Möglichkeit, die verschiedenen erwähnten Einflußgrößen besser zu erfassen, als das bei der bisher üblichen Methode der allgemeinen Wärmebilanz gelang. Da aber Vergleiche nach den von FRIEDMANN genannten Methoden langdauernde, genaue Beobachtungen und einen größeren rechnerischen Aufwand voraussetzen, sind sie bisher nicht durchgeführt worden.

MOORSHEAD [3] wandte sich deshalb von dieser Methode ab und schlug vor, die wichtigsten Einflüsse