GLASTECHNISCHE BERICHTE

257

herausgegeben von der

Deutschen Glastechnischen Gesellschaft e. V.

*

Schriftleitung: Dr.-Ing. H. Maurach, Frankfurt a. M.

Nachdruck oder Vervielfältigung im ganzen oder in Teilen ausdrücklich untersagt.
Recht der Uebersetzung in fremde Sprachen vorbehalten. — Copyright 1932 by D G G in Frankfurt a. M.

10. Jahrg. Mai 1932 Heft 5

Ursprung und Verhalten von Blasen und Schlieren in ruhender und strömender Glasschmelze.

Von Dr. Hans Jebsen-Marwedel, Gelsenkirchen.

(Erweiterte Ausarbeitung des 9. Vortrages auf der 15. Glastechnischen Tagung, Berlin 1931.)

Uebersicht. — Blasen- und Schlierenbildungen am schmelzenden Gemenge. — Der Mechanismus des Läuterns, difforme Systeme. — Zur Hydrodynamik des Blasenlassens. — Ableitung der Schliere aus der „Zelle“ und deren Verhalten. — Einzelheiten über Strömungen in technischen Glasschmelzen. — Zusammenhänge von Schlieren- und Blasenbildungen. — Die Rolle des ff. Materials bei der Entstehung von Schlieren. — Blasenbildungen an der Grenzschicht Glas/ff. Material. — Blasenbildungen, die von der Ofenführung mitbedingt werden. — Aussprache.

Die Blasen in der Glasschmelze sind das hauptsächliche Werkzeug zu ihrer Homogenisierung. Werden sie aber nicht rechtzeitig daraus entfernt, so empfindet man sie im fertigen Erzeugnis als störenden Fehler.

Während die Blasen zur Entwicklung der Glasschmelze also notwendig und daher erst von einem bestimmten Zustand der Schmelze ab zu bekämpfen sind, können die Maßnahmen gegen Schlieren gar nicht früh genug einsetzen. — Beide Mängel, Blasen und Schlieren, sind aber ihrem Wesen nach enger miteinander verknüpft, als man es bisher erkannt hat. Sie sollen deshalb hier eine gemeinsame Behandlung erfahren. — Die Untersuchung stützt sich in der Hauptsache auf einfache Beobachtungen mit Hilfe besonderer Anordnung der Photographie. Die Auslegung des gewonnenen Bildmaterials erfolgt unter wissenschaftlichen Gesichtspunkten unter Hinzuziehung der Erfahrungen aus anderen Gebieten. Der Gegenstand selbst ist so allgemein, daß er alle Glasarten mehr oder weniger betrifft.

I. Blasen- und Schlierenbildungen am schmelzenden Gemenge.

Blasen entstehen schon im ersten Stadium schmelzender Glasgemenge, weil diese ausnahmslos unter Verwendung gashaltiger Bestandteile, hauptsächlich Karbonate und Sulfate, hergestellt werden. Bild 1 zeigt den Fall, daß die Kieselsäure der Sandkörner im erhitzten Gemenge an einer deutlich sichtbaren Reaktionsgrenze entlang durch Zersetzung der längst vor ihr geschmolzenen Karbonate Ketten von Kohlensäure-Blasen austreibt[1]). Die sich bildenden Silikatzonen, mehr oder weniger abgeschlossene, von der ursprünglichen Korngröße abhängige Gebilde innerhalb der ganzen Masse[2]), kommen also immer neu miteinander in Berührung, indem die Blasen schon diese kleinen Grenzflächen „verwischen“.

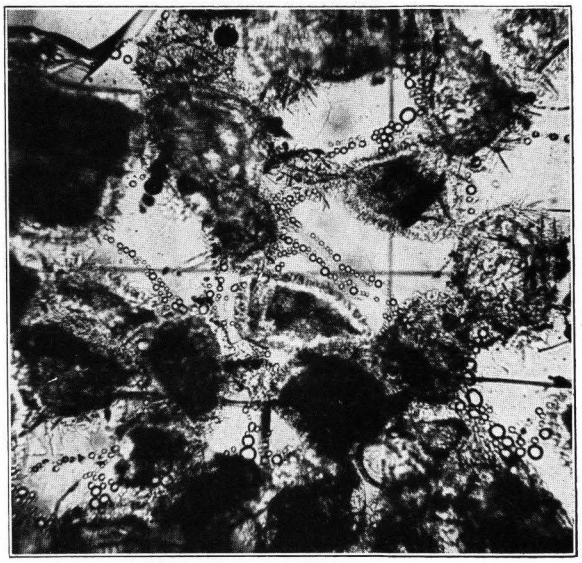


Bild 1. Schmelzendes Glasgemenge. Ungeschmolzene Sandkörner schwimmen in dünnflüssiger Schmelze von Karbonaten, in welcher sie, entsprechend der von ihrem Rand aus vordringenden Kieselsäure, Kohlensäureblasen austreiben. (Die Randzonen der Sandkörner sind durch mineralisatorische Wirkung der Alkalien mit Cristobalit besetzt.) (× 50).

[1]) a) H. Jebsen-M. „Bewertung der Homogenität des Gemenges“, Glastechn. Ber., Bd. VII, Jg. 1929, Nr. 1, S. 25.

b) Vergl. Bild 1 in „Gemengebereitung“ (H. Jebsen-M., G. Oppermann und E. Zimpelmann), Ber. d. Fachaussch. d. DGG Nr. 16, Teil I. S. auch Ref. des Verf. Glastechn. Ber., 8. Jg. 1930, H. 8, S. 493, über „Einfache Studien über Glasgemenge-Rohstoffe und ihr Reaktionsmechanismus in der Schmelze.“

[2]) a) H. Hermann, „Zur Kenntnis des Schmelzprozesses der Kalk-Natrongläser“, Sprechsaal, Jg. 1928, Nr. 1, S. 6 u. f. Siehe auch „Ableitung der Homogenität des Glases aus der Zelle“, Sprechsaal, Jg. 1928, Nr. 34, S. 666, sowie

b) H. Jebsen-M. „Schmelzen und Formgebung des Glases“, Akadem. Verlagsges. m. b. H., Leipzig, 1929, S. 89 u. a.

Weniger leicht vollzieht sich eine solche Mischung natürlich dann, wenn es sich um größere Schmelzbezirke von verschiedenen Eigenschaften handelt. Man ist sich darüber klar, daß diese durch ungleichmäßige Beschaffenheit des Gemenges an sich[1]), sowie durch Entmischungs- und Aussaigerungserscheinungen während des Einschmelzens entstehen können.

Es ist bekannt, daß einige Bestandteile von Glasgemengen, wenn diese hoher Hitze ausgesetzt werden, bevorzugt unter Bildung leichtflüssiger Eutektika reagieren, die sich durch Abfließen vom schmelzenden Haufen entfernen[3]). Dieser Umstand ist schon häufig erörtert worden, wird auch täglich in den Betrieben beobachtet, wurde aber noch nicht durch Messungen erfaßt.

Es besteht eine Apparatur, die von Bunte und Baum[4]) angegeben wurde und zur Beurteilung verschiedener Qualitäten von Kohle aus dem Volum-Verhalten ihrer Asche während der Verbrennung auf Rosten dient. Ich habe nun versucht, zylindrische Versuchskörper von Glasgemengebriketts[5]) (25×25 mm) in der gleichen Apparatur auf ihr Verhalten in Bezug auf Aussaigerungen zu prüfen, ähnlich wie inzwischen auch R. Rieke und L. Mauve[6]) das Erweichungsverhalten von Briketts aus Feldspat-Glaspulvern geprüft haben.

Es stellte sich heraus, daß das Zusammensinken des Prüfkörpers, entsprechend der Bildung erster flüssiger Reaktionsprodukte[7]), bei ca. 800° begann. Oberhalb 900° vollzog sich die Erweichung so rasch, daß ein steiler Abfall der Kurve (Bild 2) einsetzte. Wären auch nur geringe Aussaigerungen aus dem Komplex der Reaktionsteilnehmer eingetreten, so hätte der Kurvenverlauf einen ähnlichen Weg beschreiben müssen, wie er punktiert in Bild 2 eingezeichnet ist. Der erste Schmelzfluß hätte nämlich rascher nachgeben müssen, bis der zurückbleibende kieselsäurereichere Rest als steiferes Gerüst bremsend gewirkt hätte, um selbst erst bei höherer Temperatur einzusinken. Ein solcher Effekt blieb auch dann aus, wenn statt langsamer

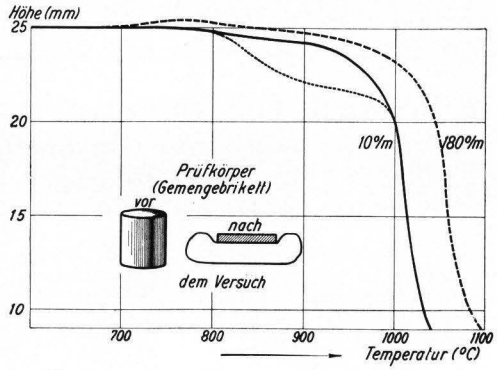


Bild 2. Prüfung von Glasgemenge auf Aussaigerungserscheinungen durch Messung des Zusammensinkens eines zylindrisch geformten Briketts bei verschiedenen Erhitzungsgeschwindigkeiten. (× 4).

Erhitzungsgeschwindigkeit von 10°/Min. eine den praktischen Ofenverhältnissen angenäherte von 180°/Min. gewählt wurde. Es trat zwar eine Verschiebung der sonst ebenso gleichmäßigen Kurve nach rechts hin ein, was aber nur auf eine Verzögerung in der Anpassung der Temperaturanzeige zurückzuführen ist. Lediglich eine schwache Quellung kurz vor dem Erweichen macht sich bemerkbar, die als rein thermischer Effekt anzusprechen ist. (Gasentwicklung ohne hinreichende Porenkanäle, Quarzumwandlung usw.)

Aus diesem Versuch ist ersichtlich, daß die Aussaigerungserscheinungen am schmelzenden Gemengehaufen — wirklich homogenes Gemenge vorausgesetzt — aus Gründen der Bildung von Eutektika von viel geringerer Bedeutung zu sein scheinen als man gemeinhin annehmen möchte. Die Kieselsäure lag im Endprodukt zwar noch in Form ungeschmolzener Sandkörner vor, jedoch völlig gleichmäßig in dem schmelzweichen Endprodukt verteilt.

Im technischen Ofen wird nun trotzdem eine Bildung ungleichmäßiger Schmelzflüsse des Glases beobachtet, wie sie zu Schlieren Anlaß gibt. Ihre Ursache ist dann wohl eher bei mangelnder Homogenität des Gemenges[1]) zu suchen oder mittelbar darin, daß die Reaktionsteilnehmer bei fehlerhafter Verteilung Zwischenprodukte entstehen lassen, die in dem übrigen Glas nicht ohne weiteres lösbar sind. Dann liegt eben eine vorübergehende „Entmischung"[8]) vor. Als eine solche ist auch die Entstehung von Glasgalle aufzufassen. (Siehe Diskussion am Ende des Vortrages.)

[3]) S. unter 1). — Ferner „Homogenisierung des Glases". G. Oppermann und H. Jebsen-M., Ber. d. Fachausschüsse der DGG, Nr. 10, S. 3. — Dralle-Keppeler, Die Glasfabrikation, II. Aufl., Bd. I, S. 219 u. f. Verlag Oldenbourg.

[4]) a) W. Reerink und K. Baum „Die Wärme", Nr. 39 (1930).

b) „Gas und Wasserfach", 1928, S. 97, 1929, S. 8 bis 33.

c) „Glückauf", 1928, S. 1733.

Die erwähnte Apparatur befindet sich laufend in Betrieb beim „Verein zur Ueberwachung der Kraftwirtschaft der Ruhrzechen" in Essen. Durch liebenswürdiges Entgegenkommen der hier erwähnten Herren war mir erlaubt, die Versuche dort durchzuführen, wofür ich an dieser Stelle gerne meinen Dank zum Ausdruck bringe.

[5]) Gemengebrikettierung s. bei G. Keppeler: Möglichkeiten der Gemengeverdichtung, Glastechn. Ber., Bd. 7, Jg. 1929/30, H. 4, S. 135. — Für die vorliegenden Versuche erfolgte die Brikettierung des einfachen Soda-Sulfat-Kalk-Dolomit-Sand-Gemenges unter geringem Zusatz von Dextrin als Bindemittel.

[6]) R. Rieke und L. Mauve: „Die Erweichung von Feldspatglas und deren Beeinflussung durch verschiedene Zusätze", Ber. d. Keram. Ges., 12. Bd., 1931, H. 8, S. 379—400.

[7]) Einen Ueberblick über Reaktionen im festen Zustand gibt Jander in Z. angew. Chem., Jg. 1928, S. 78. Siehe auch: E. Kordes, Glastechn. Ber., 6. Jg. 1928, H. 1, S. 48 und H. F. Krause und W. Weyl, Z. anorg. allgem. Chem., 163. Bd. 1927, S. 355 und Glastechn. Ber., 5. Jg. 1927/28, H. 5, S. 213.

[8]) Siehe unter 2 b, Seite 15 und die dort angeführte Literatur.

Eine weitere Störung der Homogenität in Form von Schlieren kann daher rühren, daß zur Schmelze Scherben Verwendung finden müssen, welche nicht die gleiche Zusammensetzung besitzen, wie es den gewünschten Glaswerten des Gemenges entspricht. Diese Wirkung ist natürlich umso nachhaltiger, je höher der Anteil von Scherben im Gesamtgemenge ist. — Man möchte sich ein Bild davon machen, wie die Zusammensetzung eines Glases ihrem Sollwert entgegensteuert, wenn das Gemenge ursprünglich durch einen bestimmten Zusatz fremder Scherben entstellt wurde.

Unter der Voraussetzung, daß das Verhältnis $\frac{\text{Scherben}}{\text{Gemenge}}$ gleich bleibt, die im Betriebe anfallenden und zur Schmelze verwendeten Scherben sich also immer mehr dem Sollwert des reinen Gemengeglases nähern, wurde das Diagramm Bild 3 errechnet. Es zeigt sich z. B., daß eine

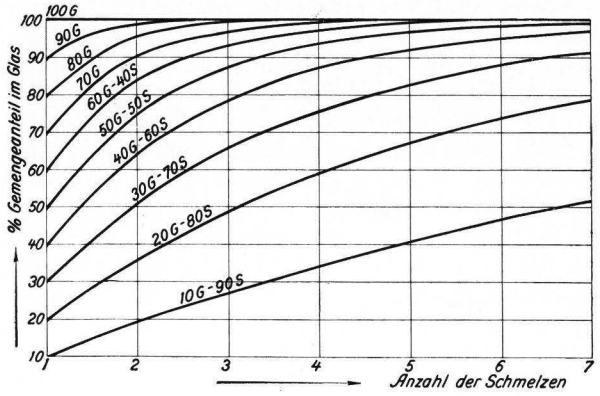


Bild 3. Errechneter Einfluß des Verhältnisses von verschieden zusammengesetzten Scherben/Gemenge auf das fertige Glas nach mehrmaligen Schmelzen.

hälftige Mischung aus Scherben und Gemenge erst nach 4—5maligem Durchschmelzen im Hafen sich soweit dem Sollwert des reinen Gemengeglases genähert hat, daß wesentliche Unterschiede praktisch nicht mehr bestehen. Das Diagramm gestattet die Ablesung der fortlaufenden Aenderung in der Zusammensetzung des Glases bei allen anderen Verhältnissen $\frac{\text{Scherben}}{\text{Gemenge}}$ mit dem Endziel einer Anpassung an das reine Gemengeglas. Es gestattet die ungefähre Beurteilung einer Homogenitätsgefahr bei der vorübergehenden Einführung fremder Scherben. Für Wannen läßt sich das Ergebnis aus dieser Darstellung nur schätzen.

II. Der Mechanismus des Läuterns*).

Es ist also doch mehr oder weniger unvermeidlich, daß es schon im Anfang des Schmelzprozesses zu streng begrenzten Schlierenbildungen kommt, die nur wiederum durch Blasen verteilt werden können (unter Umständen erst durch die Gewaltmaßnahme des sogenannten Bülwerns).

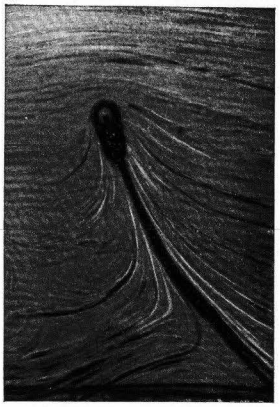


Bild 4. In einem schlierigen Glasfluß aufsteigende Blase. Die Schichtenbildungen werden nicht durchstoßen, sondern gehoben und ausgestreckt. (extrem deformiert). (× 5).

Diesen Mechanismus zeigt Bild 4. Eine Blase, die einem Stück Eisen[9]) entstammt, hat uns den Gefallen getan, einen losgelösten Fetzen davon kraft ihres Auftriebes ins Schlepptau zu nehmen und dadurch den von ihr zurückgelegten Weg braun zu färben. In der näheren Umgebung tritt die Wirkung der einzelnen Blase deutlich in Erscheinung; in ihr offenbart sich ein neues und wichtiges Prinzip: Die Schichtenbildungen werden nicht einfach durchstoßen, sondern membranartig gehoben und durch Langstreckung extrem deformiert. Schematisch läßt sich daraus das Bild 5 konstruieren. Die kräftige Mischwirkung der aufsteigenden Blasen beruht also darauf, daß die zähen Schlierenhäutchen quer zu ihrer Lagerung ganz dünn ausgezogen werden, wenn auch ohne jemals zu reißen. Auch ganz hauchfeine Schichten verteilen sich nur unter dem Andrang der aufsteigenden Blase. In Bild 6 erheben sich Scharen von Blasen unterhalb einer durch Eisen braun gefärbten Schicht in der

*) Im Gegensatz zum „Blasenlassen" sei in diesem Kapitel unter „Läutern" nur die Homogenisierung des schlierigen Glases verstanden.

[9]) H. Salmang u. A. Becker, „Gase im Glas II", Glastechn. Ber., 6. Jg. 1928/29, H. 11, S. 629.

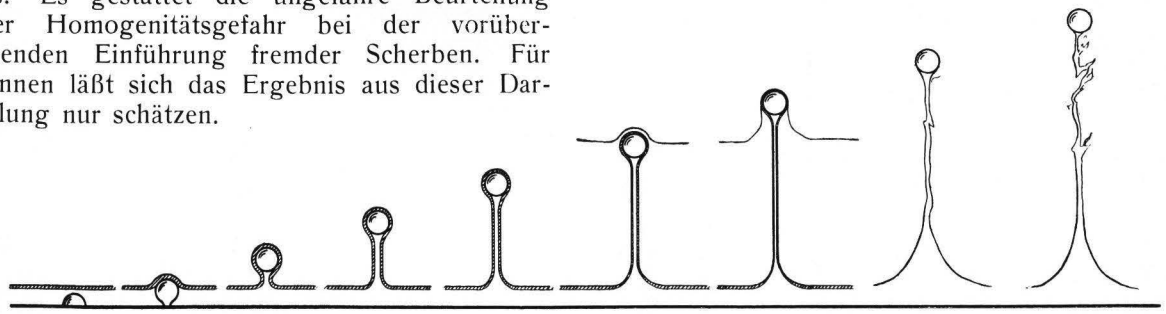


Bild 5. Schematische Darstellung des Aufstieges einer Blase unter eine Schlierenschicht. Verteilung des Glases durch „Schlauchbildung" und spätere „Scherung" durch die Eigenbewegung des Glases.

Schmelze. Diese Schicht wird an keiner Stelle durchbrochen, vielmehr in Form langer Schläuche so dünn ausgespannt, daß an deren Spitzen schließlich kaum noch eine Färbung sichtbar ist.

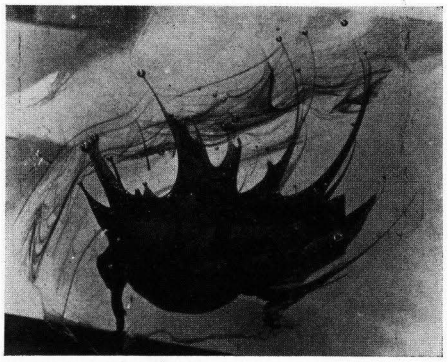


Bild 6. Eine Vielzahl von Blasen fahren von unten her in eine durch Eisen braun gefärbte Schicht des Glases. Eine Durchbrechung der Schlierenhaut findet an keiner Stelle statt. (× 2/9).

Was dann noch an Verteilung zu tun übrig bleibt, kann von Diffusionsvorgängen besorgt werden. Von ihnen darf man sich zwar innerhalb der technisch zur Verfügung stehenden Zeiten nicht allzuviel versprechen, sie sind aber, wie K. Endell[10]) schon früher beschrieb, immerhin von Bedeutung für einen Substanz-Austausch in der Silikatschmelze.

Die unmittelbare Förderung der Homogenität durch die Wühlarbeit der Blasen ist also zunächst nur eine scheinbare. Sie beruht vielmehr, ausgenommen vielleicht bei der Anwendung gewaltsamerer Mittel[11]), indirekt darauf, daß Bezirke verschiedener Zusammensetzung (Schlierenstränge oder Schichtenbildungen) sich nicht etwa sofort einander angleichen, sondern durch ihre Verteilung mit Hilfe der Blasen sich gegenseitig größere Oberflächen darbieten, durch welche sich nun erst die an und für sich geringe Diffusion rascher und schon bei geringer Wirkungstiefe vollständiger auswirken kann.

Wer Millefiori-Gläser kennt, dem wird die Vorstellung von der Wirkungsweise eines „Ausziehens" von Schlieren erleichtert, wenn er sich an den Herstellungsgang jener feingliedrigen Muster[12]) erinnert. Erst liegen grobe Glasstränge nebeneinander, die solange immer wieder ausgezogen, zusammengeschweißt und wieder langgestreckt werden, bis der einzelne Glasfaden einen winzigen Querschnitt angenommen hat. Derselbe Vorgang spielt sich in jeder Glasschmelze ab, nur weniger sichtbar, weil sie nicht verschieden eingefärbt ist, und nicht so regelmäßig, weil sie nicht geordnet ist. — So wie der Marmor, der sich aus unendlich vielen verschieden orientierten Kristalliten zusammensetzt, sich physikalisch quasi-isotrop verhält[13]), so kann auch Glas sich in bestimmter Richtung wenigstens „quasi-homogen" verhalten, wenn die Schlierenbündel unendlich dünn ausgezogen wurden, die Diffusionsvorgänge aber noch nicht jedes physiko-chemische Potential im Innern beseitigt haben. (Das gilt ganz besonders bezüglich seines Spannungszustandes!) Vor allen Dingen aber beruht die Mischwirkung, die man den Durchlässen in Wannen zuschreibt, abgesehen von der Tatsache einer Verarbeitung von Tiefenglas, das den Zufälligkeiten der Oberfläche weniger ausgesetzt ist, [vgl. später [31]) und [38]])] m. E. höchstens darauf, daß die Querschnitte analytisch unterschiedlicher Stromfäden verengt und ihre gegenseitige Berührungsfläche zum Vorteil chemischer und thermischer Ausgleichungs- und Ueberleitungsvorgänge (auch im Sinne fortschreitender Anpassung an die fälligen Gleichgewichtszustände nach E. Berger[14]) erweitert wird.

Mit dieser Betrachtungsweise nähert man sich soweit den Vorstellungen Wo. Ostwalds[15]) über „difforme Systeme", daß es notwendig wird, auf diesen Begriff, der in die Dimensionen der Kolloide hinüberleitet, näher einzugehen.

Diskontinuitäten in der Stoffwelt geringer Abmessungen, d. h. mehr oder weniger sprungweise Aenderungen irgendwelcher Eigenschaften in beliebiger Richtung, sind aus der Zerteilung eines Stoffes in feinste Ausmaße herzuleiten. Die Gestalt der Einheit eines solchen, in „Dispersion" befindlichen Stoffes kann verschieden sein. Bekannt sind korpuskulare Dispersionen (Goldrubin). Sind aber nicht alle Dimensionen gleichwertig an der Dispersion beteiligt, so ist es denkbar, daß die Form eines solchen Partikels auch laminar (haut-) oder fibrillar (faserförmig), aber immer noch mehr oder weniger „abgehackt", ausfallen kann, je nachdem,

[10]) K. Endell, „Ueber Diffusionserscheinungen in Silikatschmelzen bei höheren Temperaturen", Neues Jb. für Mineralogie usw., Jg. 1913, Bd. II, S. 129—154.

[11]) Vergl. W. Eitel, Glastechn. Ber., 10. Jg. (1932), H. 3, S. 124. Jene Arbeit aus dem S. F. I. über Strömungsvorgänge bei der Glasverarbeitung ist längere Zeit neben diesen Untersuchungen einhergelaufen. Dieser Umstand führte gelegentlich zu anregenden Unterhaltungen, auf die bereits Bezug genommen wurde und für die auch ich Herrn Prof. Eitel dankbar bin. — Die beiden Abhandlungen ergänzen sich insofern besonders glücklich, als die eine sich mit der Anwendung hydrodynamischer Prinzipien auf die Schmelze und Läuterung, die andere schon auf die Verformung bezieht. Damit haben unsere Kenntnisse von den technischen Bewegungsvorgängen gleich im ganzen Gebiet der Glasschmelze eine mit den Erfahrungen aus verwandten Gebieten theoretisch gestützte Beschreibung erhalten.

[12]) H. Schulz, Geschichte der Glaserzeugung, Leipzig 1928, S. 7 und 44; Abbildungen s. auch Sprechsaal, Jg. 1931, S. 209.

[13]) F. Rinne; s. Ref. Glastechn. Ber., 7. Jg. (1929/30), S. 149.

[14]) E. Berger, „Gleichgewichtsverschiebungen im Glas...." Glastechn. Ber., 8. Jg. (1930), S. 339 bis 367, sowie Referate Glastechn. Ber., 10. Jg. (1932), S. 42 und Instrumentenkde., Jg. 1931, S. 127—136.

[15]) Wo. Ostwald, „Ueber difforme Systeme", Kolloid-Z., Jg. 1931, S. 257—272.

welche Zerteilungsoperation zu ihrer Entstehung führte. Charakteristisch für den dispersen Stoff ist also seine hohe spezifische Oberfläche, die er der Umgebung darbietet und eine Diskontinuität nach jeder Richtung.

Eine hohe spezifische Oberfläche kann nun auch dadurch entstanden gedacht werden, daß ein ursprünglich kompakt gestalteter Körper radikalen Formänderungen unterworfen wird (vgl. Bild 5, 8 und 11). Diese „Ausformung" vollzieht sich in mindestens einer Richtung stetig (endloser Faden), und auf Kosten von mindestens einer der beiden anderen Richtungen (Film), und unterscheidet sich dadurch von der stets „abgehackten" Dispersion. Charakteristisch für diese, nach Wo. Ostwald „Difformation" genannte extreme Vergrößerung der spezifischen Oberfläche ist also, daß ein Zusammenhang in bestimmter Richtung, nämlich derjenigen der Ausformung, besteht.

In der von Schlieren durchsetzten Glasschmelze hat man es in letzter Feinheit offensichtlich mit solchen ineinander verflochtenen

„Difformen Systemen"

zu tun. Ihre Grenzflächen untereinander unterliegen als eigentlicher Sitz von Diskontinuitäten der Einwirkung besonderer Kräfte, z. B. der Oberflächenspannung, dem osmotischen Druck usw. Sie sind daher von ganz hervorragender Bedeutung. — Nebeneinander liegende Gläser (Schlieren) werden desto leichter ihre Potentiale untereinander ausgleichen, d. h. homogenisieren, je stärker sie von einer Difformation (z. B. durch aufsteigende Blasen, Rühren, Bülwern) betroffen werden. Durch diesen Vorgang, wenn er nicht vorzeitig unterbrochen wird, könnten Schlierenfilme und -fäden theoretisch bis in die Nähe molekularer Abmessungen gebracht und schließlich mit der stereometrischen Gestalt einer Silikatverbindung nach Art des Sosmanschen Kieselsäuremoleküls[16]) identisch werden.

Die vollendete Homogenität optischer Glasschmelzen wird durch die Anwendung der bekannten Rührvorrichtung erzielt. Es möge dahingestellt bleiben, ob durch dieses gewaltsame Bewegungsmittel die Reynoldsche Zahl (siehe Kap. III) überschritten, also mehr eine homogenitätsfördernde Turbulenz[17]) erzeugt wird, oder ob der Beschleunigungserfolg vielmehr einer weitgehenden Difformation zu verdanken ist. Ein anderer Vorgang kommt praktisch kaum in Frage.

Der Fortschritt des Gesamt-Läuterprozesses, also der Homogenisierung sowohl wie des Blasenlassens, ist abhängig von dem Widerstand, den die auftreibenden Blasen den Verhältnissen nach vorfinden. Er läßt sich unter Anwendung hydrodynamischer Gesichtspunkte mathematisch erfassen als Auftriebsgeschwindigkeit von Gasblasen in der Schmelze.

III. Zur Hydrodynamik des Blasenlassens.

(Bearbeitet von W. Gottschall.)

Bewegt sich ein fester Körper geradlinig und mit einer gleichförmigen Geschwindigkeit in einer ruhenden, zähen, homogenen und inkompressiblen Flüssigkeit, — die in Bezug auf den Körper praktisch allseits unbegrenzt ist — so ist dem Körper dauernd diejenige Kraft zuzuführen, die zur Ueberwindung seines Widerstandes in der Flüssigkeit erforderlich ist. Der Flüssigkeitswiderstand äußert sich also darin, daß er dem Körper Energie entzieht. Nach den Gesetzen der Hydrodynamik kann das nur in dreierlei Weise geschehen.

Einmal muß beim Hindurchschieben des Körpers die Flüssigkeit deformiert werden. Dem widersetzt sich die innere Reibung der Flüssigkeit und bedingt einen Widerstand, den man Deformations- oder Zähigkeitswiderstand nennt.

Bei größeren Geschwindigkeiten geht vom Körper Bewegungsenergie an die Flüssigkeit über. Die Wirkung von hierbei auftretenden Trägheitskräften bedingt den Reibungswiderstand zwischen der Begrenzungsfläche des Körpers und der Flüssigkeit, sowie den Druckwiderstand. Hierfür hat bereits Newton ein Widerstandsgesetz aufgestellt.

Nach Newton gilt, daß der Widerstand (W) eines gleichförmig bewegten Körpers seiner größten Projektionsfläche senkrecht zur Bewegungsrichtung (F), der Dichte der Flüssigkeit (ϱ) und dem Quadrat der Geschwindigkeit (w) proportional ist.

$$W = c \cdot F \cdot \frac{\varrho \cdot w^2}{2} .$$

Auf experimentellem Wege hat man gefunden, daß die Widerstandszahl c eines in Flüssigkeit bewegten Körpers eine funktionelle Abhängigkeit von einer Kenngröße (R) hat, der Reynoldsschen Zahl.

$$c = f\,(R).$$

$$R = \frac{\gamma \cdot w \cdot d}{g \cdot \mu} .$$

Darin ist γ = spezifisches Gewicht, w = Geschwindigkeit, d = Dimension des Körpers, μ = Zähigkeit, g = Erdbeschleunigung. R wird auch $\frac{w \cdot d}{\nu}$ geschrieben, worin $\nu = \frac{\mu \cdot g}{\gamma} = \frac{\mu}{\varrho}$ $\left[\frac{cm^2}{sek}\right]$ als kinematische Zähigkeit bezeichnet wird.

Aus der Größe der Reynoldsschen Zahl kann man schließen, ob bei der Bewegung des Körpers Strömungen laminarer oder turbulenter Art in der Flüssigkeit auftreten, je nachdem R den kritischen Wert unter- bzw. überschreitet. Außerdem ist die Größe der Reynoldsschen Zahl auch ein Maß dafür, ob der Gesamtwiderstand des Körpers im wesentlichen aus Deformationswiderstand oder aus Reibungs- und Druckwiderstand besteht.

[16]) Vergl. H. Salmang, Glastechn. Ber., 4. Jg. (1926/27), S. 172, sowie Fußnote 2, S. 23.

[17]) Vergl. Fußnote 11, sowie Kap. Hydrodynamik des Blasenlassens ds. Arbeit.

Für den besonderen Fall, daß Gasblasen in einem Glase der Zähigkeit 10^2 Poisen und darüber hinaus aufsteigen, läßt sich leicht überschlagen, daß R stets kleiner als 1 beibt, Turbulenz also nicht auftritt. [Vgl. [11]).]

Für sehr kleine Reynoldssche Zahlen, — also kleine Geschwindigkeiten und große Zähigkeiten — bei denen die Trägheitskräfte gegenüber den Zähigkeitskräften äußerst gering sind, hat Stokes unter Vernachlässigung der Trägheitskräfte ein Widerstandsgesetz entwickelt. Nach diesem Gesetz ergibt sich für die feste Kugel vom Radius r und der gleichförmigen Geschwindigkeit w in einer homogenen, inkompressiblen Flüssigkeit von der Zähigkeit μ ein Widerstand W von

$$W = 6\,\pi\,.\,\mu\,.\,r\,.\,w\,.$$

Die Gültigkeit des Stokesschen Gesetzes ist von Allen, Arnold, Perrin für feste Kugeln und auch für Gaskügelchen in weiten Grenzen experimentell bestätigt worden[18]). Das Gesetz ist bei Reynoldsschen Zahlen unterhalb 0,2 hinreichend genau (schleichende Bewegungen). Von R = 0,2 bis 0,5 ergibt das von Oseen verbesserte Stokessche Gesetz genauere Werte.

Mit dem Widerstandsgesetz von Stokes kann man die wesentlichste Frage nach der Auftriebsgeschwindigkeit einer Gasblase in einem ruhenden, zähflüssigen und homogenen Glase beantworten. In ihr wirken offenbar zwei vertikale Kräfte gegeneinander, der Auftrieb nach oben und der Glaswiderstand nach unten. Bei einer charakteristischen Geschwindigkeit heben sich beide Kräfte gerade auf, und die Gleichgewichtsgeschwindigkeit, einmal vorhanden, wird sich dauernd halten. — Es ist also

$$W = 6\,\pi\,.\,\mu\,.\,r\,.\,w = \frac{4}{3}\,r^3\,\pi\,.\,(\varrho_1 - \varrho)\,.\,g\,.$$

Hierin ist ϱ_1 die Dichte der Gasblase und ϱ die Dichte des Glases. Da $\varrho_1 < \varrho$, wird der Ausdruck für die Geschwindigkeit negativ, was gleichbedeutend ist mit einem Auftrieb, anstelle eines Absinkens von schwereren Körpern.

Aus dieser Gleichung folgt für die Auftriebsgeschwindigkeit einer Gasblase

$$w = \frac{2}{9}\,.\,r^2\,.\,\frac{g\,.\,(\varrho_1 - \varrho)}{\mu}$$ [19]).

Die Auftriebsgeschwindigkeit ist also abhängig vom Quadrat einer Dimension der Blase, der Differenz der Dichten und von der Zähigkeit des Glases.

Die bisherigen Betrachtungen haben streng genommen nur Gültigkeit für die Bewegung eines festen Körpers in einer inkompressiblen Flüssigkeit. Beim Aufsteigen der Gasblase — gleichbleibende Temperaturen vorausgesetzt — ändert sich aber der Flüssigkeitsdruck und somit der Gasinhalt der Blase nach dem Mariotteschen Gesetz. In größerer Tiefe lastet ein höherer Flüssigkeitsdruck auf der Gasblase; ihr Volumen ist also dort kleiner als an der Oberfläche der Flüssigkeit; bei gleichbleibendem Gas-Gewicht hat die Dichte in der Tiefe zugenommen. Der Radius r und die Dichte ϱ_1 der Gasblase, welche beide die Auftriebsgeschwindigkeit beeinflussen, sind eine Funktion der Schwimmtiefe der Gasblase.

Den Berechnungen wurde die Viskositätskurve eines Glases aus der Hilfsfigur oben links in Bild 7 zu Grunde gelegt.

Das spezifische Gewicht dieses Glases ist bei 20° C = 2,51 $\left[\frac{gr}{cm^3}\right]$. Für die thermische Ausdehnung des Glases sind in der Literatur die Koeffizienten von 20° C aufwärts bis zum Transformationspunkt angegeben (Thiene, Das Glas, Jena 1931). Nach diesen hat ein ähnliches Glas bei 589° C ein spezifisches Gewicht von 2,45 $\left[\frac{gr}{cm^3}\right]$. Die Strömungen des zähflüssigen Glases in Schmelzwannen[29]) haben aber eine Ausdehnung des Glases auch bei höheren Temperaturen als Ursache. Für die Ausdehnungskoeffizienten dieses Temperaturbereiches liegen keine zuverlässigen Angaben vor. Deshalb wurde bei Temperaturen von 900 bis 1400° C mit einem angenommenen mittleren spezifischen Gewicht von 2,4 $\left[\frac{gr}{cm^3}\right]$ gerechnet. Es entsteht hierdurch eine Ungenauigkeit, die aber für das quantitative Endergebnis zu vernachlässigen ist.

Auch darf auf die Berücksichtigung des Mariotteschen Gesetzes verzichtet werden, umsomehr, als es sich bei den kleinen Schwimmtiefen der Blasen nur um relativ kleine Abweichungen handelt. Unter der Annahme, daß die Gasblasen in einem Schmelzofen bis 0,5 m in die Tiefe gelangen, ergibt sich ein mittlerer Auftriebsweg für die Gasblasen von 0,25 m.

Als Inhalt der Blase wurde Kohlensäure angenommen, die auf den Druck von 25 cm Glassäule und die entsprechenden Temperaturen bezogen wurde.

In Zahlentafel 1 sind die Auftriebsgeschwindigkeiten für Kohlensäureblasen von 1 mm bis 20 mm Durchmesser bei Glastemperaturen von 900 bis 1400° C angegeben. Dieselben Werte sind in Bild 7 graphisch aufgetragen.

Aus diesen Kurven erkennt man deutlich die quadratische Abhängigkeit der Auftriebsgeschwindigkeit vom Durchmesser der Blase; die kleinsten Blasen schweben förmlich.

Auf das Volumen (V) bezogen, ist die Auftriebsgeschwindigkeit

$$w = \text{Konstante}\,.\,V^{\frac{2}{3}}\,.$$

Die Reynoldssche Zahl ist bei der größten Blase von 2 cm Durchmesser und bei der kleinsten Zähigkeit am größten und beträgt R = 0,136. Die Reynoldsschen Zahlen für alle übrigen Blasengrößen und Zähigkeiten sind kleiner.

[18]) Prandtl-Tietjens, Hydro- und Aeromechanik, Bd. II, S. 129.

[19]) Levi-Civita, Integrazione dell' equazione funzionale che vegge la caduta di una sfera in un liquido viscoso, S. 45; Atti della Red. Accad. dei Lincei Rediconti 16, Ser. 5, 1907.

Zahlentafel 1.

Auftriebsgeschwindigkeit von Kohlensäureblasen in einem homogenen zähflüssigen Glase.

Durchmesser der Blasen (mm)	Glastemperaturen (° C) [Viskosität]					
	900	1000	1100	1200	1300	1400
1	0,392 mm/h	2,308 mm/h	1,162 cm/h	3,811 cm/h	12,656 cm/h	34,618 cm/h
2	1,569 „	9,231 „	4,650 „	15,245 „	50,625 „	0,385 mm/sek
3	3,531 „	2,077 cm/h	10,462 „	34,301 „	0,316 mm/sek	0,865 „
4	6,277 „	3,692 „	18,599 „	0,169 mm/sek	0,562 „	1,539 „
5	9,808 „	5,769 „	29,062 „	0,265 „	0,879 „	2,404 „
6	1,412 cm/h	8,308 „	0,116 mm/sek	0,381 „	1,266 „	3,462 „
8	2,511 „	14,770 „	0,207 „	0,678 „	2,250 „	6,154 „
10	3,923 „	23,078 „	0,323 „	1,059 „	3,516 „	9,616 „
12	5,649 „	33,232 „	0,465 „	1,524 „	5,062 „	1,385 cm/sek
14	7,689 „	45,233 „	0,633 „	2,075 „	6,891 „	1,885 „
16	10,043 „	49,080 „	0,827 „	2,710 „	9,000 „	2,462 „
18	12,711 „	74,773 „	1,046 „	3,430 „	11,391 „	3,116 „
20	15,693 „	92,312 „	1,292 „	4,235 „	14,062 „	3,846 „

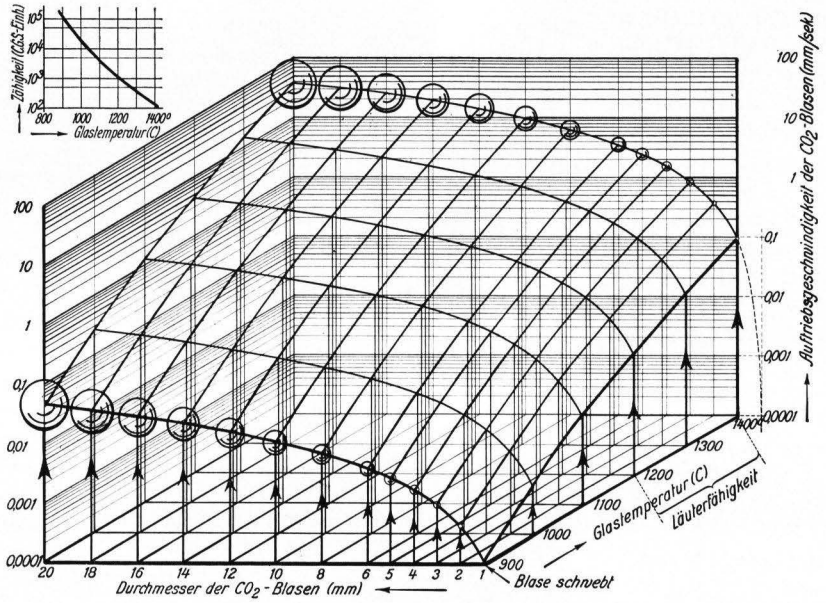


Bild 7.

Raumdiagramm zum größenordnungsweisen Vergleich der in mm/sec ausgedrückten Auftriebsgeschwindigkeit verschieden (1 bis 20 mm) großer Blasen in einem normalen Kalk-Natron-Silikatglas von bekannter (oben links festgelegter) Zähigkeit. — Die mathematische Errechnung erfolgte in ausreichender Annäherung; es wurde homogenes Glas vorausgesetzt und angenommen, daß die Blasen mit CO_2 gefüllt sind, deren Dichte je nach der Temperatur angesetzt wurde. Um nicht eine durch den laufend abnehmenden hydraulischem Druck des Glases veränderliche Dichte während des Aufstieges einsetzen zu müssen, wurde eine mittlere Lage der Blasen von 25 cm unter der Glasoberfläche angenommen.

Man sieht, daß auch bei bedeutend größeren Blasen als den angenommenen die kritische Reynoldssche Zahl von ca. 1300 bei weitem nicht erreicht werden kann. Das bedeutet, daß das durch den Auftrieb von Gasblasen bewegte Glas stets laminaren Strömungsgesetzen folgt (Hagen-Poiseuillesches Gesetz).

Eine turbulente Strömungsform, die für die Homogenisierung des Glases so bedeutungsvoll wäre, tritt also nicht ein. Wohl entsteht nach Oseen[20]) hinter der Blase, selbst bei den kleinsten Geschwindigkeiten ein Wirbelschwanz, der ohne Zweifel homogenisierend wirkt.

Die auftreibenden Gasblasen, welche eine Glasschicht nach der anderen mehr oder weniger heftig durchfahren, üben als wesentlichsten Effekt eine nur verteilend wirkende Rührarbeit in vertikaler Richtung in dem Glase aus. (Vgl. Bild 5.)

Das im Vorhergehenden entwickelte Bild über die Auftriebsgeschwindigkeiten von Gasblasen ist für die Läuterung ebenso interessant wie für die Homogenisierung des Glases.

Aus dem Bild 7 erkennt man, daß die Auftriebsgeschwindigkeiten von Gasblasen bei Läutertemperaturen (1400—1200° C) durch die rasch ansteigende Zähigkeit des Glases in hohem Maße gehemmt wird und daß das Läuterproblem sowohl ein Temperatur- als auch ein Zeitproblem ist. Hinzu kommt, daß die Oberfläche der geschmolzenen Glasmasse, sobald sie im Läuterraum aus dem direkten Wirkungsbereich der Ofenbrenner ist, durch die Wärmeverluste der Ofenmauerung Abkühlung erfährt, die sich speziell auf die Zähigkeit der Oberflächenschicht (Haut) des Glases auswirkt.

In der Schmelzzone strömt die Wärme von der Ofenatmosphäre zum Glase hin. In der

[20]) Th. von Karmán und Levi-Civita, Vorträge aus dem Gebiete der Hydro- und Aeromechanik u. a., S. 123, sowie C. W. Oseen, Neuere Methoden und Ergebnisse in der Hydrodynamik (1927).

Kühlzone kehrt sich die Richtung des Wärmestromes und der Veränderung der Zähigkeit sinngemäß um. Je nach dem Grade der Abkühlung kann die Oberflächenschicht des Glases den Durchbruch der Blasen außerordentlich hemmen.

Selbst dann, wenn in der Oberflächenschicht gleichförmige Zähigkeit vorhanden ist, wird der Durchbruch der Blasen durch die Oberflächenspannung des Glases erschwert. Die Blase platzt erst dann, wenn der auftreibende Druck des unter der „Glaslinie" befindlichen Restkörpers der Blase größer ist als die Oberflächenspannung. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß das Glashäutchen, welches den aus dem Glase herausragenden Teil der Blase einhüllt, durch Wärmeemission eine andere Temperatur, Zähigkeit und Oberflächenspannung annehmen kann als das übrige Glas. Das Aufplatzen der Blase kann hierdurch wesentlich verzögert werden.

Oft kann man beobachten, daß an der Oberfläche liegende Blasen aufgeplatzt sind, ohne daß der im Glase eingebettete Raumrest derselben sofort verdrängt wird. In diesem Falle ist die Schubspannung des Glases (Zähigkeit) größer als der kommunizierende Druck. Nach den „Glastechnischen Tabellen"*) beträgt die Oberflächenspannung des Glases bei 1050—1150° C ca. 480 mg/cm.

Es ist deutlich zu bemerken, daß schon bei Glyzerin mit einer Oberflächenspannung von 44 Milligramm/cm, welche bedeutend unter derjenigen des Glases liegt, Luftblasen von etwa 2 mm Durchmesser erst nach kurzer Verzögerung aufplatzen.

Zum Vergleich der Größenordnung sei nebenbei erwähnt, daß eine Luftblase von 1 mm ∅ in Glyzerin von 18° C eine Auftriebsgeschwindigkeit von 5,3 mm/sec hat, was sich übereinstimmend aus Rechnung und Beobachtung ergab.

IV. Ableitung der „Schliere" aus der „Zelle" und deren Verhalten.

Worauf beruht nun die Widerstandskraft der Schlieren gegen den Durchstoß von Blasen? Zweifellos ist außer der hohen inneren Reibung derselbe Grund dafür verantwortlich zu machen, der auch die Schlieren so scharf begrenzt nebeneinander bestehen läßt, der die Schwierigkeit in der Homogenisierung überhaupt verursacht, nämlich die Oberflächenspannung, d. h. im Falle Glas gegen Glas: eine Grenzflächenspannung. Ueber diese am Glase praktisch so wichtige Größe weiß man noch wenig[21]). Gerade deswegen aber möchte ich nicht darauf verzichten, wenigstens in Bildern die Wirkung dieser Oberflächenspannung zu zeigen: Gelangt z. B. ein ff. Fremdkörper in die Glasschmelze, so löst er sich u. U. langsam darin auf (Bild 8) und

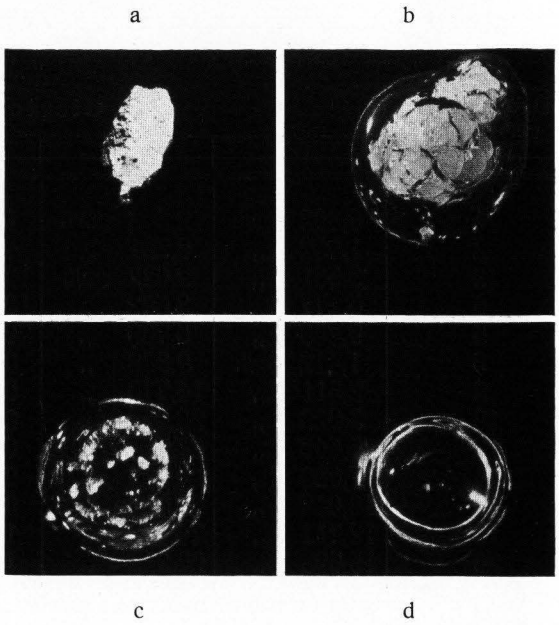


Bild 8. Vier Stufen der Auflösung eines Fremdkörpers im Glas: a) „Steinchen", b) Mantelbildung, c) Zerfall des tonhaltigen Körpers unter Auflösung zu einem besonderen Bezirk, d) „Zelle" von anormaler Zusammensetzung in normaler Umgebung. (nat. Gr.).

bildet, wenn keine deformierenden Kräfte auf den Vorgang einwirken, einen mit Tonerde angereicherten Bezirk in der Schmelze. Dieser rundet sich wie ein ganz gewöhnlicher Tropfen unter dem Einfluß von Oberflächenspannung ab, ähnlich wie es in Emulsionen geschieht. Die Begrenzung dieses Störungsbezirkes gegenüber dem normalen Glas ist auch dann sehr scharf und beständig (s. oben die „Undurchstoßbarkeit" der Schlieren durch Blasen), wenn eine vollständige Mischbarkeit vorliegt. Man kann mit Fug und Recht den aus der Biologie entlehnten Begriff einer „Zelle" darauf anwenden. Solche Zellen mit scharfer Grenze gegen ihre Umgebung aus normalem Glas zeigt auch Bild 9 in Vergrößerung.

Diese „Zellen" sind auch phasentheoretisch Systeme für sich, (wie sie in der Petrologie

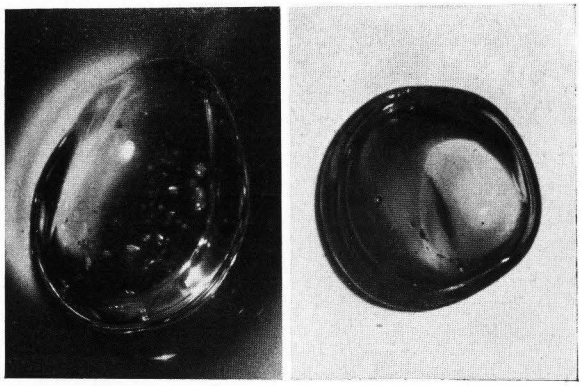


Bild 9. Zwei „Zellen" im sonst homogenen Glas mit besonderen Kristallkörpern. Wirken deformierende Kräfte auf sie ein, so geht die kugelige „Inhomogenität" in sonstwie geformte Schlieren über. (× 2).

*) W. Eitel, M. Pirani, K. Scheel: „Glastechnische Tabellen. — Physikal. und chem. Konstanten der Gläser". Berlin 1932, Verlag J. Springer.

[21]) Referate s. b. G. Tammann u. Mitarbeiter, Glastechn. Ber., 5. Jg. 1927/28, H. 8, S. 377 bzw. 378.

nicht unbekannt sind[22]) mit ihren eigenen Gleichgewichtszuständen, also auch eigenen Kristallkörpern, wenn es zur Entglasung kommt. So zeigt Bild 10 Kerne (wie sie dem Objekt aus Bild 8 entnommen sind), die sich mikroskopisch als Nepheline erkennen lassen und als Entglasungskörper der normalen Kalk-Natron-Silikat-Umgebung[23]) mit geringen Mengen von Al_2O_3

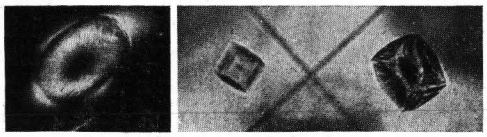


Bild 10.
Nepheline als Kristallphase in der tonhaltigen „Zelle" (Bild 8) eines Kalk-Natron-Silikat-Glases. (× 33).

gar nicht vorkommen könnten. — In jeder inhomogenen Silikatschmelze zeigen sich daher die Entglasungen in Anhäufungen verschiedener Form und Stärke, die häufig den Schlieren folgen. (1a, dortiges Bild 2.)

Dasselbe gilt für den Kühlvorgang. Die „Zelle" beansprucht auch bei relativ geringer Abweichung von der Umgebung eine ihr allein gemäße Kühlung. Da diese aber nicht mit dem normalen Glas harmonieren würde, entstehen Spannungen und Bruch[24]). Die wegen ihrer sphärischen Anordnung primitivste, aber eindrucksvolle Art einer solchen Störung des Kühlvorganges in Form einer von der „Zelle" ausgehenden Sprungbildung zeigt charakteristisch Bild 11a. — Auch für eine von der Umgebung abweichende Zähigkeit hat man zu bedenken, daß die Verteilung des Glases bei der formgebenden Verarbeitung sich vollzieht nach Maßgabe seiner mehr oder weniger homogenen Veranlagung.

Es zeigt sich immer wieder, daß inhomogenes Glas an physikalisch-chemischen Uebergängen „zellenweise" für sich reagiert. Ein äußerst seltenes, aber seiner Struktur nach sehr lehrreiches Beispiel hierfür spielt mir der Zufall in Form von Bild 11b in die Hand. In einer Umgebung von normalem Glas befindet sich ein tonhaltiger „Faden" (+ 3,5% Al_2O_3), der, am ff. Material verankert, die Strömung des Glases über sich ergehen ließ. Trotz der langsamen Geschwindigkeit bildet der Faden deutliche Schraubengänge aus und reißt für sich allein plötzlich ab, nachdem seine zunehmende Zähigkeit mit abnehmender Temperatur keine Dilatation mehr im Rahmen des normalen Glases zuließ. Dieses seinerseits kann wegen mangelnden Flüssigkeitsgrades nicht sofort die Lücke ausfüllen. Was entsteht? Eine Vakuumblase (weißer Pfeil), in welche sich beiderseits die zähe Glasmasse meniskusartig hineindrückt[25]).

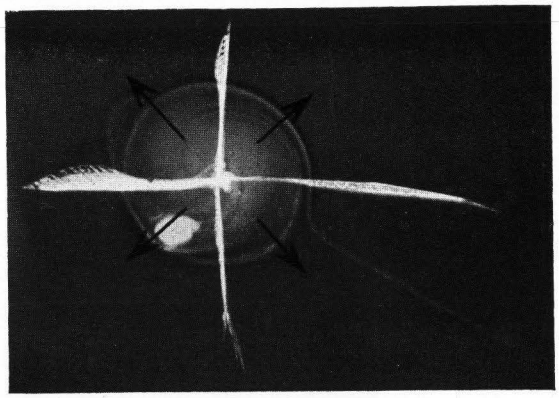


Bild 11a. Ein durch örtliche Spannung verursachter Bruch des Glases, ursächlich zurückgehend auf einen Homogenitätsmangel in seiner einfachsten Form: Kugelförmige „Zelle" mit zentrisch angeordnetem Sprungsystem in guter Symmetrie. (× 4).

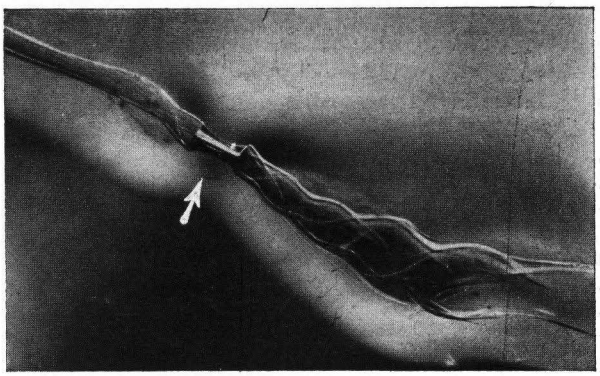


Bild 11b. Schlierenfaden, der im Verlauf des Ziehprozesses früher erstarrt ist, als das normale Glas, so daß er unter Ausbildung einer Vakuumblase abriß. (Kalk-Natron-Silikatglas, Temp. ca. 1000—900° C). (Um den Bildkontrast zu erhalten, war es erforderlich, im durchfallenden, an weißem Papier reflektiertem Licht mit einer dem Verlauf der Schliere angenäherten Schwarz-Weiß-Grenzflächenanordnung zu photographieren).

Die „Zelle" eignet sich als Ausgangsbegriff für Homogenitätsmängel im Glas, denn sie kann ja durch äußere Einflüsse beliebig entstellt werden zu — wie auch immer geformten — Knoten, Schlieren, Fäden, Rampen usw. (siehe Kap. 2: „Difformation"). Ihre übrigens sehr verschiedene „Abschlußkraft" gegenüber der Umgebung hängt

[22]) Boeke-Eitel, Physik.-chem. Grundlagen d. Petrographie; Kap. Metamorphose der Gesteine, S. 513 bzw. 514. Siehe auch H. Jebsen-M., „Verzögerungserscheinungen am technischen Glase", Glastechn. Ber., 7. Jg. 1929/30, H. 9, S. 383.

[23]) H. Jebsen-M., „Kristalltrachten der Kalk-Natron-Silikat-Entglasung". Sprechsaal, 62. Bd., Jg. 1929, H. 39, S. 715; H. 40, S. 735; H. 41, S. 753; H. 42, S. 773; H. 44, S. 791, sowie: Sprechsaal, 63. Bd., Jg. 1930, H. 15, S. 268.

[24]) Den Einfluß des Schlierengehaltes von Glas auf mechanische Eigenschaften behandelte A. Ruß: „Einfluß der Glasherstellung und Verarbeitung auf seine Sprödigkeit." — Glastechn. Ber., 9. Jg. 1931, H. 9, S. 481 u. f. Siehe auch F. Rinne: „Spannungserscheinungen an Gläsern", Glastechn. Ber., 6. Jg. 1928/29, H. 2, S. 65 und F. Späte: „Untersuchungen von Glas auf Spannungen", Glastechn. Ber., 4. Jg. 1926/27, H. 4, S. 121, sowie unter 2b S. 146.

[25]) Eine Analogie hierzu, wenn ein Entglasungskristall abreißt, ist in Sprechsaal, Jg. 1929, Nr. 45, S. 737, Bild 11 dargestellt und nach anfänglich irrtümlicher Auslegung in Sprechsaal, Jg. 1930, Nr. 15, S. 268, Fußnote 1, von mir beschrieben worden.

von dem Bestandteil ab, dessen Anreicherung zu ihrer Entstehung führte. Bekannt ist, mit welcher Hartnäckigkeit sich z. B. Tonfäden einer Verteilung im normalen Glasfluß widersetzen, so daß gerade sie einen häufigen Anlaß zu Mängeln bilden.

In wie hohem Maße ein unvollkommen durchgemischtes Glas tatsächlich alle Uebergangsformen von der kugeligen „Zelle" bis zur fadenförmig ausgezogenen Schliere enthält, zeigt das Bild 12; an ihm läßt sich deutlich verfolgen,

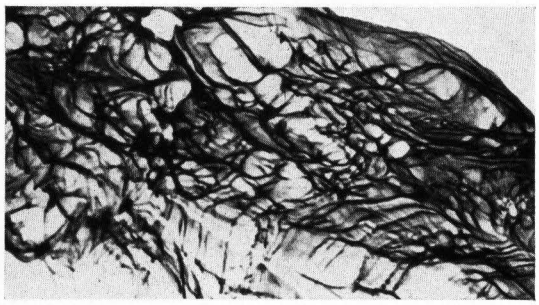
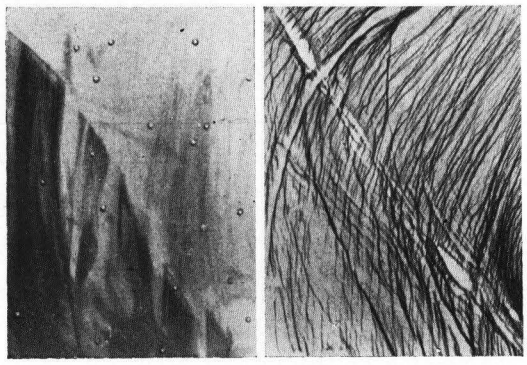


Bild 12. „Knotigkeit" als Uebergang einer kugeligen zur schlierigen Beschaffenheit eines mangelhaft durchgeschmolzenen Glases. (× 1/3).

wie die ursprünglichen Knoten sich zu länglichen Gebilden verlaufen.

Ueber die Entstehung dieses Bildes ist einiges zu sagen: Schlieriges Glas hat nämlich die merkwürdige Eigenschaft, bei Kühlbrüchen nicht glatt zu bersten. Wahrscheinlich infolge der durch andere Zusammensetzung bedingten verschiedenen Spannungs- und Plastizitätsgrenzen zeigen sich auf der Bruchfläche ganz schwache, mit dem Auge kaum wahrnehmbare Wülste, deren Verlauf getreu mit den Schlieren übereinstimmt. Die Spiegelung der Bruchfläche im parallelstrahligen Licht[26]), wenn sie sonst zufällig (!) eben ausgefallen ist, entwirft dann also ein genaues Bild über den Zustand in dem der Bruchfläche benachbarten Innern des Glases. S. Rösch[27]) hat dieses Verfahren sogar zur Feststellung der Konstitution von Wachstumsflächen an Kristallen, z. B. von Diamanten verschiedener Herkunft und anderen Gegenständen (Wabenstruktur des menschlichen Auges) angewandt. — Eine Eisenschliere (Bild 13) verrät ihren Durchstoßpunkt durch die Bruchfläche des Glases in Form heller Flecken im Reflexbild derselben. Die übrigen Schattierungen entsprechen rhythmischen Wellen, wie sie an Muschelbrüchen immer vorkommen.



a b

Bild 13.
a) Braune Eisenschlieren im Glase (mit Blaseneinschlüssen) durchstoßen in der Diagonale die Kühlbruchfläche eines Glasbrockens. (× 1/3).
b) Das Reflexbild der Bruchfläche im parallelen Licht zeigt Unebenheiten in Form von Wellenbögen, wie sie an allen Muschelbrüchen vorkommen. Die Durchstoßpunkte der Schlieren treten als weiße Flecken in Erscheinung.

V. Einzelheiten über Strömungen in technischen Schmelzen des Glases.

Die Schlieren, wie man sie im erkalteten Glasschmelzfluß sichtbar antrifft, sind immer laminare oder fibrillare Stränge unterschiedlichen Glases. Das läßt sich allerdings nur selten analytisch erfassen, jedoch leicht durch Bestimmung der verschiedenen Brechungsexponenten, die um ganze Prozente schwanken, hier um die Werte n_D 1,5201 — 1,5133 — 1,5254 — 1,5197. Selbst in nächster Nähe einer Formgebungsstelle für ein hochwertiges Glasprodukt konnte ich das ungeregelte Schlierenbild aus Bild 14 als Beweis dafür festhalten, wie wenig wir bis heute eine unerwünschte Bewegungsform des Glases in der Hand haben und wie bescheiden wir für die meisten Produkte mit unseren Ansprüchen an die Homogenität des Glases in verarbeitungsbereitem Zustand sind.

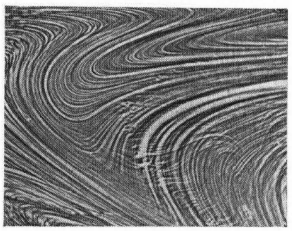


Bild 14.
Ungeregelte Strömungsbewegung in der Nähe der Formgebungsstelle eines hochwertigen Glaserzeugnisses. (× 1/3).

Von einer wahren Homogenität ist man je nach der Glasart verschieden, aber immer noch

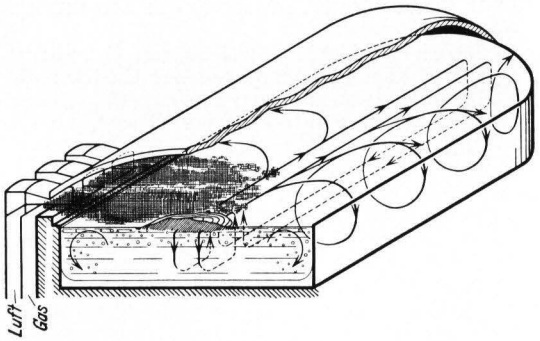


Bild 15.
Allgemeiner Umlauf der Glasschmelze in einer Wanne.

[26]) H. Dember, „Ueber japanische, magische Spiegel". Die Naturwissenschaften, Jg. 1931, Nr. 2, S. 29. Ref. Glastechn. Ber., 9. Jg. 1931, H. 2, S. 111.

[27]) S. Rösch, „Ueber Feinstrukturen im Reflexbild", Neues Jb. f. Mineralogie usw., Beilag. Bd. 64, Abt. A (1931), S. 35—46.

weit entfernt[28]). Ein großer, vielleicht der größte, jedenfalls aber der am längsten währende Teil dieser Schlieren entsteht durch wechselnde Anreicherung des Glases an Tonerde. Die Verfolgung ihres Verlaufes in der erkalteten Schmelze einer Wanne ermöglicht es, das allgemeine Bild der Strömungsvorgänge in der Schmelze, wie man es nach den bisher vorliegenden Ergebnissen[29]) (Bild 15) schon ziemlich gut erkannt hat, bis in gewisse Einzelheiten zu ergänzen.

Man findet fast in jedem erkalteten Wannenofen eigentümlich angeordnete Entglasungsflächen. Die Untersuchung ihrer näheren Umgebung durch Eintauchen des ausgebrochenen

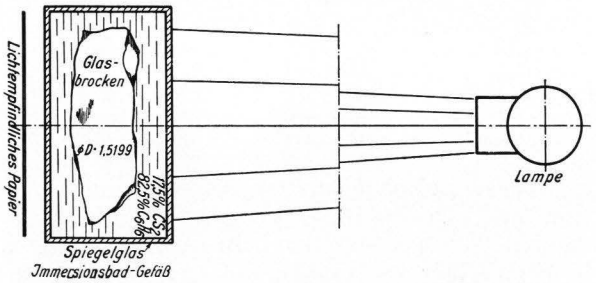


Bild 16. Immersionsbad für inhomogenes Glas in Brockenform. — Schematische Anordnung.

Glasbrockens in ein ausreichend großes Immersionsbad nach Bild 16 fördert noch weitere Eindrücke zu Tage, die aufschlußgebend sind für das Studium der Schlieren. Im durchfallenden Licht zeichnet sich nämlich sehr deutlich das Bild der Bewegung der Schmelze im „eingefrorenen" Zustande ab.

In Bild 17a sind deutlich 2 feine Schichten wahrzunehmen, in denen die gebildeten Sphärolithe sich häuften. Bild 17b zeigt, daß unter den waagerechten Schlieren tatsächlich an der gleichen Stelle nur wenig stärker hervortretende

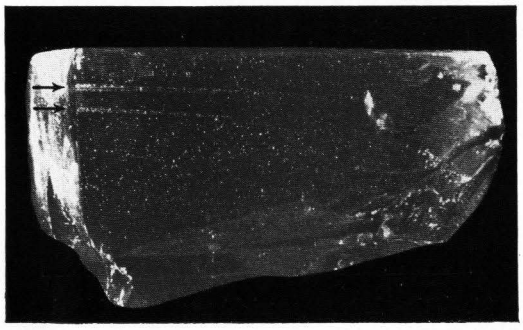


Bild 17a. Häufung der Entglasungskerne an 2 bevorzugten Flächen. (× 1/4).

[28]) „Die Homogenität des Glases in der handelsüblichen Ware". Verf. ungenannt. Sprechsaal, 64. Jg. (1931), Nr. 40, S. 735 und Nr. 41, S. 753.

[29]) „Entglasungs-Iso(dia)thermen", Sprechsaal, 59. Bd. (1926), Nr. 47/48, S. 787 und 803, sowie H. Jebsen-M., „Ueber Strömungen des Glases in der Wannenschmelze", Glastechn. Ber., 5. Jg. (1927/28), S. 202. Vgl. ferner die Literaturzusammenstellungen in den Glastechn. Ber., 6. Jg. 1928/29, S. 296; 8. Jg. 1930, S. 229, Fußnote 5.

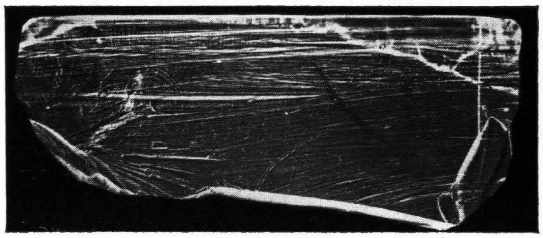


Bild 17b. (Immersionsbild). Die Erscheinung aus 17a fällt zusammen mit der Gestalt von Schlierenschichten*).

Schichten vorhanden sind. — Die zweifellos unter seitlichem Druck durch die letzte Strömung des einfrierenden Glases kraus zusammengestauchte Entglasungsschicht aus Bild 18a liegt auch mitten zwischen stark ausgeprägten Strömungsschichten. Sie hört nach 18b dort auf, wo die Schichtungen sich nach plötzlicher Richtungsänderung in die Tiefe vereinigen.

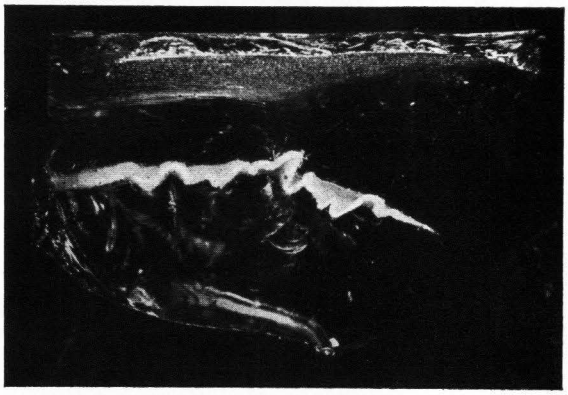


Bild 18a. Während der Abkühlung durch Stauchung gekräuselte Entglasungsschicht. (× 1/9).

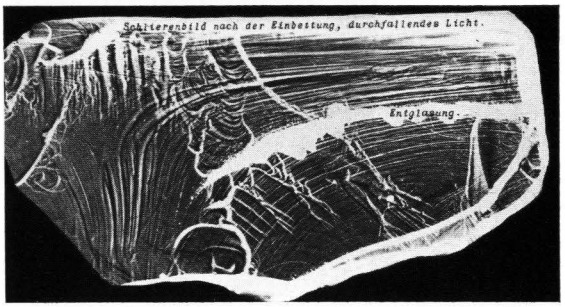


Bild 18b. Sie fällt lt. Schattenbild (Im.) mit den Schlierenschichten zusammen und hört dort auf, wo diese eine Richtungsänderung einschlagen.

Sehr interessant ist in diesem Sinne der Glasbrocken Bild 19a. Unter seitlicher Beleuchtung tritt ein senkrechter Schleier von feinen Entglasungskernen hervor, der sich etwa 2 m weit in der erkalteten Wanne erstreckt hat. Legt man durch diesen Brocken einen Schnitt, wie im Bilde durch eine Linie angedeutet, senkrecht zum Schleier, und bettet ihn in das Immersionsbad,

*) Wenn bei dieser und mehreren der folgenden Doppelaufnahmen die Profile des Glasbrockens sich nicht vollständig decken oder eine Bildumkehrung, d. h. Seitentausch von rechts und links, eintritt, so liegt dies daran, daß sie unter verschiedener photographischer Anordnung entstanden sind, die eine veränderte Perspektive mit sich bringt.

so verraten die Schlieren (Bild 19b) eine gegenläufige Oberflächenströmung, die an der Stelle, wo sie aufeinander prallt, gemeinsam in die Tiefe ausweicht. An der Berührungsfläche beider bilden sich dann (möglicherweise durch erhöhten Reibungsreiz) die Entglasungskerne aus, die Bild 19c mikroskopisch zeigt. — Der Kuriosität halber sei in Bild 20 auch noch der Fall gezeigt, wo dieses Absinken der Schmelze während des Erstarrens des Wannenglases in Form eines regelrechten Strudels geschieht,

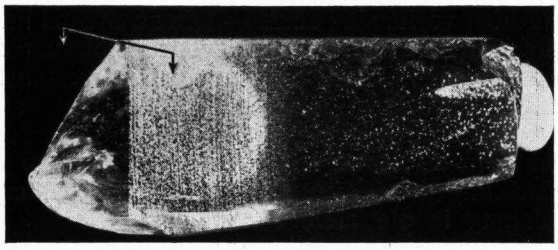


Bild 19a. Senkrechter „Schleier" von Entglasungskernen. (× $^{2}/_{15}$). Die eingezeichnete Linie deutet die Lage des senkrechten Schnittes an. Der weiße Fleck rechts ist die seitliche Beleuchtungsquelle.

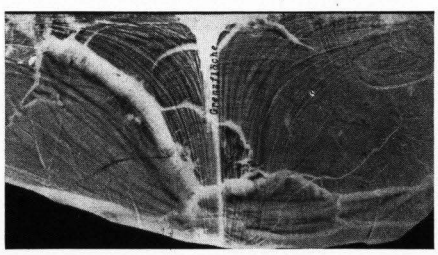


Bild 19b verrät, daß hier 2 Strömungsbewegungen aufeinander geprallt sind.

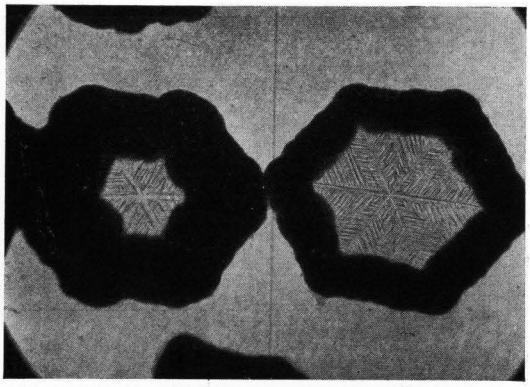


Bild 19c. Vorwiegende Kristallisationsform dieser Entglasung, Cristobalit-Sterne mit Ansätzen zu sphärolithischer Ausgestaltung am Rand (Paragenese).

dessen Stauchungsflächen dabei durch Häufung angeschwemmter Kriställchen entglast sind. Daß es sich dabei um einen Strudel handelt und nicht um einen Quellpunkt, hat die Tatsache erbracht, daß ff. Schwimmkörperchen, vor der Erstarrung mit einem kleinen Katapult auf die Oberfläche geschleudert, sich in Richtung auf diese Strudel meterweit hinzu bewegt haben. Ihre Entstehung ist wohl so zu denken, daß der Schrumpfungsprozeß im Innern der erkaltenden Wanne die schon halbstarre Oberflächenkruste durchbricht und „einsaugt".

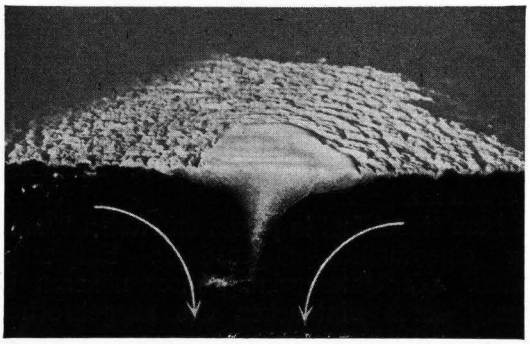


Bild 20. Strudelbildung während der Abkühlung eines Wanneninhaltes (∅ 50 cm). — Von der waagerechten Mittellinie abwärts: senkrechte Bruchfläche durch den Strudel; aufwärts: waagerecht liegende, durch Häufung angeschwemmter Entglasungskeime entglaste Stauchungsfläche mit totem Raum in der Mitte.

Diese Beispiele mußten hier angeführt werden, um den Zusammenhang von Schlierenbildungen als Verräter von Strömungsvorgängen in Erinnerung zu bringen. Da es sich um Befunde am erkaltenden Ofen handelt, lassen sich die Verhältnisse nur in großen Zügen auf den Wannenofen im Betriebszustand anwenden. Sie dürften aber grundsätzlich zeigen, was in der Schmelze vor sich geht. —



Bild 21. Die Bewegungsrichtung benachbarter Strömungssysteme ergibt sich aus der Ueberlegung, daß die Uebertragung nach Art (elastischer) Zahnräder erfolgt. (× $^{1}/_{5}$).

Bei der Beurteilung der Strömungsrichtung benachbarter Strömungssysteme hat man sich stets vor Augen zu halten, daß diese immer im Sinne ineinandergreifender Zahnräder erfolgt, wie es Bild 21 darzustellen versucht.

Die in großen Linien festgestellten Strömungsverhältnisse[29]) (Bild 15) werden also überlagert von zahllosen kleinen Strömungs-

systemen, von denen jedes auf eine eigene (örtlich störende) Ursache zurückzuführen ist, z. B. auf ungleichmäßige Wärmeverteilung bei der Flammenführung, Anwachsen des spezifischen Gewichtes durch Ableitung von Wärme oder verschieden starke Aufladung mit Lösungsbestandteilen usw. Sogar die vom Verfasser beschriebene Tiefenströmung[29]), deren aufsteigenden Ast Gehlhoff als „Quellpunkt" bezeichnet, kann sich im Kleinen wiederholen. Bild 22a zeigt durch Entglasung sichtbare Isodiathermen, deren Anordnung erst durch das Schlierenbild 22b des gleichen Glasbrockens verständlich wird: Es handelt sich um einen regelrechten Quellpunkt in der Mitte aufsteigenden Glases, welches, umgekehrt wie in Bild 20, an der Oberfläche nach den Seiten abbiegt und kurz darauf wieder abfällt. Die Reibung auf der Unterlage stagnierenden oder anders bewegten Glases verursacht dann wieder die verräterische Entglasung.

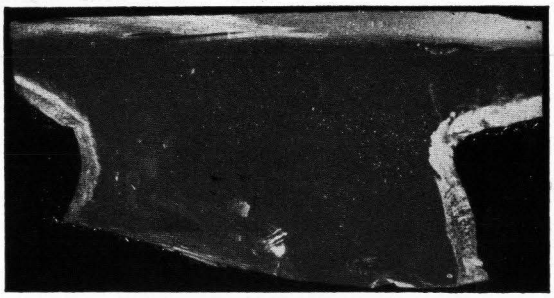


Bild 22a. Zwei gebogene Entglasungsflächen, die nur durch das zugehörige Schlierenbild zu erklären sind. Abstand ca. 25 cm.

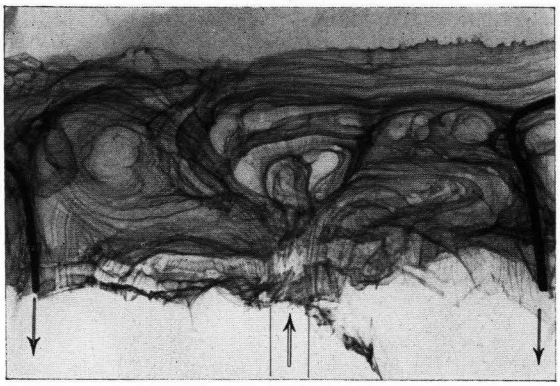


Bild 22b. „Quellpunkt" in der Mitte aufsteigenden Glases, das seitlich wieder abfällt und an der Grenzfläche mit dem benachbarten Glas die Entglasung hervorruft. ($\times$ $^1/_{11}$). (Reflexbild).

Wie kommen nun solche Grenzschichten zustande und warum erhalten sie sich so lange? Die Antwort wurde schon oben vorweggenommen: Es sind gesetzmäßige Kräfte vorhanden, selbständige Strömungssysteme, die eine Trennung verschiedener Glasschichten herbeiführen, oder, wenn sie aus anderen Gründen vorhanden sind, aufrechterhalten. Ein sehr schönes Beispiel hierfür ist Bild 23. Man erkennt, wie in irgendeinem der bekannten Strömungsprüfanlagen für Wasser, z. B. des Instituts von Prandtl in Göttingen und von Karmán in Aachen[30]), daß anscheinend auch in so hoch viskosen Flüssigkeiten wie der Glasschmelze dieselben Bilder laminarer Strömungen entstehen, wenn einzelne Schichten sich verschieden rasch bewegen. Die obere Schicht des Glases hat hier eine bestimmte Geschwindigkeit der Fortbewegung gehabt, sie gleitet aber nicht auf den tiefer gelegenen, ruhenden oder langsamer strömenden Schichten, sondern „wickelt" sich auf einer mehr oder weniger rollenden Zwischenschicht ab. Aehnliche Fälle kehren in den verschiedensten Formen wieder.

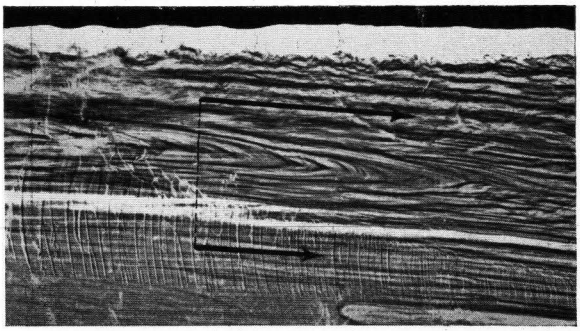


Bild 23. Verschieden rasche Bewegung übereinander liegender Strömungsschichten. Die obere Schicht gleitet nicht auf der unteren, sondern „wickelt" sich darauf unter Vermittlung einer walzenden Zwischenschicht ab. Die Pfeillängen deuten keine absoluten Vorschubwerte an, sondern nur ein relatives Verhältnis. ($\times$ $^1/_{10}$).

VI. Zusammenhänge von Schlieren- und Blasenbildungen.

Die vorstehenden Beispiele vagabundierender Strömungssysteme wären nun weniger interessant, wenn nicht die Strömung des Glases überhaupt von so großer Bedeutung und ursächlich so eng verwachsen wäre mit der Qualität des Glases, d. h. mit fast allen Arten seiner Fabrikationsfehler[29]).

Mit A. Becker konnte ich früher den Nachweis erbringen[31]), daß verschieden stark mit Schwefel-Verbindungen (an Salzresten) gesättigte Gläser bei ihrer Berührung miteinander reagieren können, und zwar zum Nachteil ihrer Qualität unter Blasenentwicklung. In Bild 24a ist ein solcher Fall im Bild gegeben, wie er wohl kaum deutlicher dargestellt werden kann: Unter den Schlieren des Brockens Bild 24a befindet sich eine deutlich hervortretende mittlere Schicht. Es ist dieselbe, um welche bei geeigneter Seiten-

[30]) Siehe z. B. auch Th. Rehbock, „Wasserbauliche Versuchsanstalt", Kristallspiegelglas, Jg. 1925, Nr. 10, S. 2 und Nr. 11, S. 3. Ferner B. Eck, „Strömungslehre an Hand von Strömungsbildern", Selbstverlag des Verf. Köln, sowie die unter 18—20 angeführte Literatur.

[31]) H. Jebsen-M. und A. Becker, „Der SO_3-Gehalt im Glas", Glastechn. Ber., 8. Jg. (1930), S. 525.

beleuchtung (Bild 24b) eine Häufung von kleinen und kleinsten Blasen sichtbar wird. Ueberhaupt spielt die Art und Weise der Ausleuchtung solcher Stücke eine große Rolle in der Erkennung ihrer Eigenschaften[32]). Die Lage von Schlieren, Grenzflächen und Blasen in der Schmelze hängt also zum großen Teil ursächlich miteinander zusammen. Leider hat die analytische Untersuchung

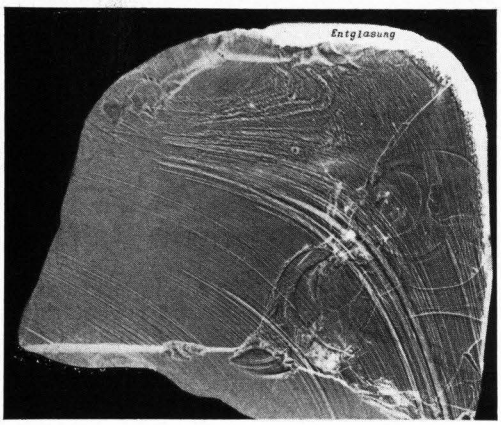


Bild 24a. Glasbrocken (Im.) mit besonders hervortretender Schicht unter den Schlieren.

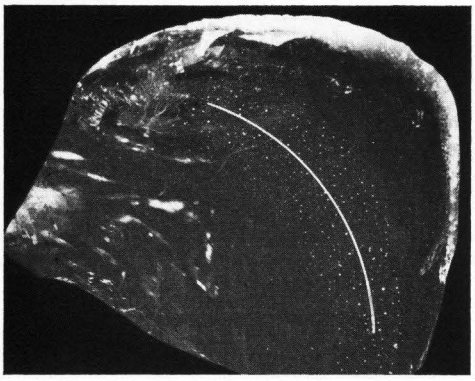
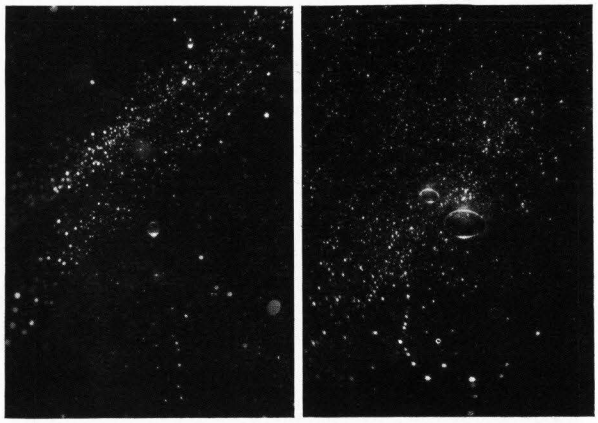


Bild 24b. Seitlich der stärkeren Schichtenbildung findet sich eine Häufung von Blasen vor, die auf eine Reaktionsverschiebung durch Berührung von zwei Glasarten hindeuten. ($\times$ 1/10).

der beiden Glasbezirke keine merkbaren Unterschiede ergeben, doch beweist dies nur, wie empfindlich einmal abgestimmtes Glas mit seiner Gleichgewichtsannäherung auf (analytisch nicht erfaßbare!) Veränderungen in seiner thermischen oder chemischen Behandlung reagiert.

Die Erkenntnis, daß die Anordnung der Blasen in der Schmelze in einem gewissen Zusammenhang steht mit einer Inhomogenität der Substanz selbst, verlangt eine besondere Betrachtung. Man hat den Eindruck, wenn man auf größere Blasen achtet, die in der Schmelze vorgefunden werden, daß diese ziemlich gleichmäßig darin verteilt sind. Wenn man das Glas aber wiederum einer Seitenreflexbeleuchtung aussetzt, ändert sich das Bild. Es treten oft winzige, für das Auge sonst unsichtbare Bläschen hervor, aber seltener gleichmäßig verteilt als vielmehr in „Wolken", ähnlich wie Sterne



a b

Bild 25. Mit der Homogenität wechselnde Häufung der Blasen im Glas. ($\times$ 25).

im Milchstraßensystem, also in einer wahrscheinlich mit der Zusammensetzung, bzw. Vorbehandlung des Glasbezirkes wechselnden Häufung (Bild 25a). Auf diese Weise kann es vorkommen,

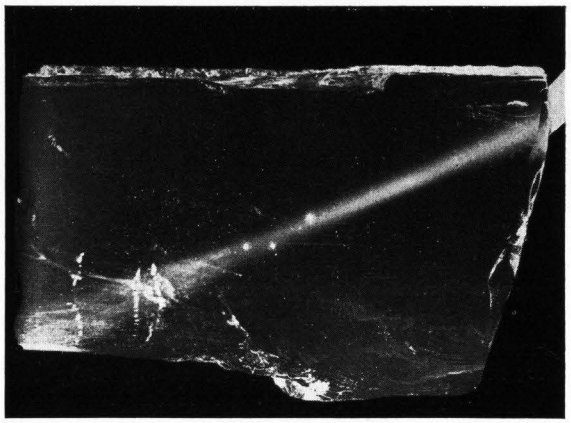


Bild 26a. Ein Lichtstrahl, der einen Glasbrocken durchdringt, bringt darin nur vereinzelte Blasen zum Aufleuchten ..... ($\times$ 2/15).

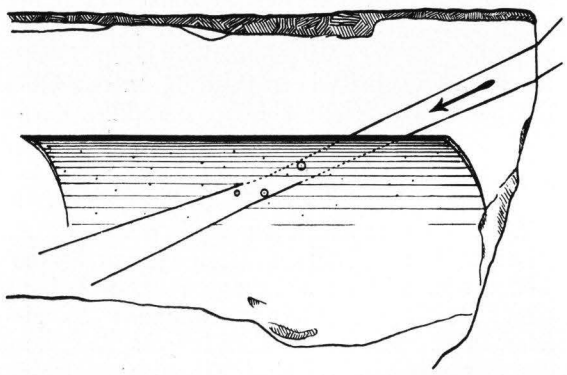


Bild 26b. ..... weil diese nicht gleichmäßig darin verteilt sind, sondern auf einer Fläche angeordnet, in deren Durchstoßpunkt allein die Blasen durch das Licht erfaßt werden.

[32]) F. Hauser, „Neuerungen für die Oberflächenbeleuchtung bei Makro- und Mikro-Aufnahmen", Glastechn. Ber., 9. Jg. (1931), S. 139.

daß ein Glasbrocken, der bei der Durchsicht den Eindruck mangelhafter Läuterung macht, bei der Durchleuchtung mit einem schmalen Lichtstrahl nur an einer Stelle und auch dort nur ganz vereinzelte Blasen reflektierend aufleuchten läßt (Bild 26a). Das Schema (Bild 26b) gibt nach näherer Untersuchung des Gegenstandes die Erklärung dafür ab: Die Blasen liegen vorwiegend auf einer (eingezeichneten) gewölbten Grenzfläche und der Lichtstrahl bringt nur drei von ihnen, nämlich allein am Durchstoßpunkt, zum Aufleuchten. Auch dieses ist also ein Beweis für den möglichen Zusammenhang von Blasenanordnung mit Schichtenbildungen in der Schmelze, wie sie bisher noch nicht erkannt wurde.

VII. Die Rolle des ff. Materials bei der Entstehung von Schlieren.

Eine weitere Frage betrifft nun den Umstand, woher die laminaren Schichten ihre verschieden starke Aufladung mit dem gefährlichsten Bestandteil, der Tonerde, beziehen. Damit richtet sich unser Augenmerk auf die ff. Wände des Schmelzgefäßes und die ihnen anliegenden tonerdereichen Schichten. — Wenn man an verschiedenen Stellen eines voll Glas erkalteten Schmelzgefäßes mit Hilfe einer Diamantsäge Schnitte durch die Grenzschicht Stein/Glas legt, diese brotschnittenförmigen Stücke in Immersion einbettet oder mit Kanada-Balsam und Glasplatten belegt, bekommt man ein sehr klares Bild, das sich durch direkten Kontaktdruck mit lichtempfindlichem Papier festhalten läßt.

Als besonderes Merkmal verdient hervorgehoben zu werden, daß die tonerdehaltige Schicht sich oft messerscharf gegen das anstehende, normale Glas abgrenzt. Hierin ist wiederum sowohl die schon erwähnte „Abschlußkraft" der zellenartigen Bezirke mit Hilfe der Oberflächenspannung, Zähigkeit und Diffusionsträgheit im Gefolge zu erblicken, als auch die gesetzmäßige, jeglicher Turbulenz ermangelnde Auswirkung von Strömungsvorgängen, wie noch gezeigt wird. Charakteristische Bilder sind in Bild 27 a—d zu finden. Man sieht die wilde Schlierenhaftigkeit am (schraffiert eingezeichneten, weil im durchfallenden Licht sonst hell erscheinenden) Steinmaterial (a), die gelegentlich bei der Abkühlung an der Grenzschicht wieder kleine Sphärolithe entstehen läßt (b). In c sieht man von der Spülkante her eine behäbige Tonerdelösung beutelförmig in das Glas hineintriefen. In d enthält das stark verseuchte Glas zu rundlichen „Tropfen" („Zellen") aufgelöste Steinchen aus dem ff. Material. Diese folgen in dem lebendigen Bild zwar der allgemeinen Bewegung, aber sie überschlagen sich wegen des Widerstandes in der zähen Umgebung, das stumpfe Ende zurücklassend und treiben, wurstförmig, in ruhiger Umgebung später kugelrund, in der Schmelze umher. Gelegentlich ziehen sie sich zu echten Schlieren aus. (Nur gewisse Sorten ff. Material neigen zu diesen Gebilden.)

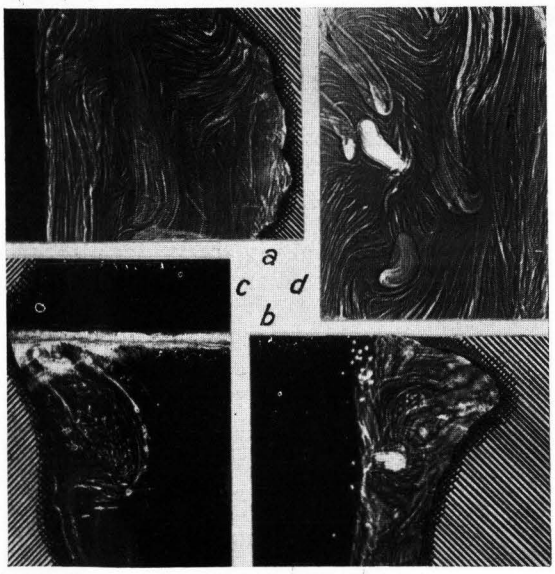


Bild 27 a—d. Tonerdehaltige Grenzschichten in der Nähe ff. Materials. Einzelheiten s. Text. Mit d vergl. Bild 8 und 12. (× 1/3).

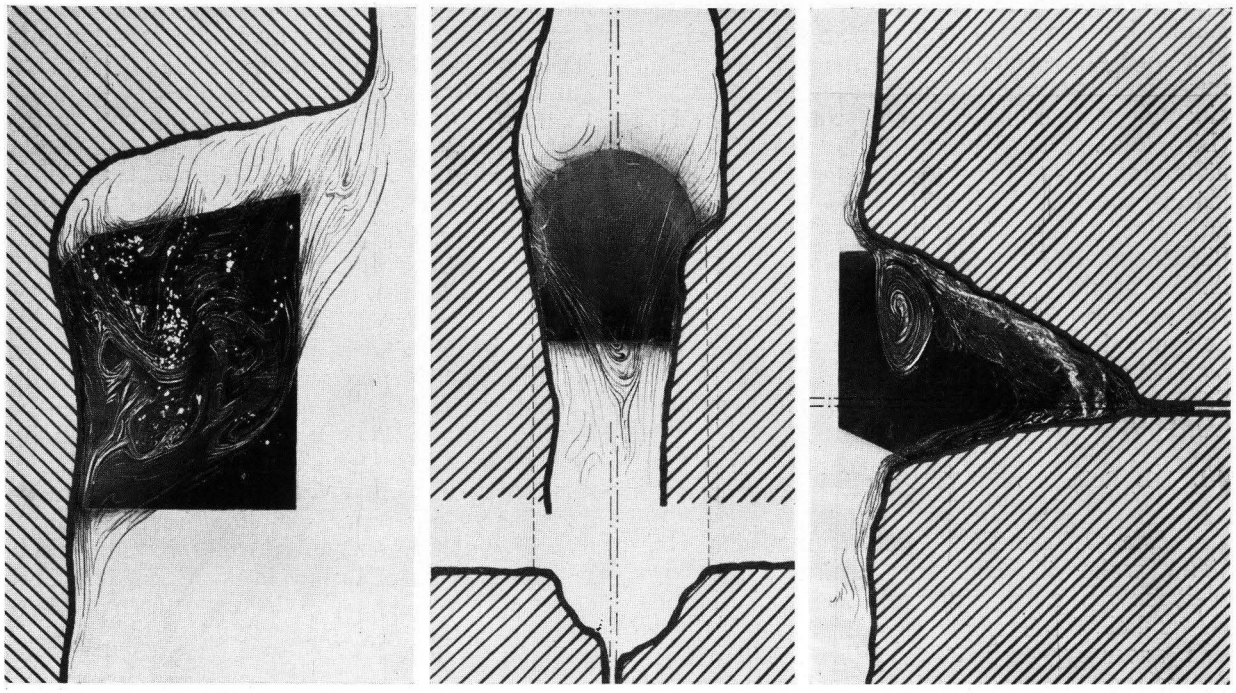
Eine gewisse, neuerdings stark erörterte Rolle spielt die Anordnung der Fugen des Wannenblockmaterials bezüglich ihrer Auflösungsdauer[33]). Da ein großer Teil der Schlieren seinen Ursprung dorther nimmt, wo die Auflösung des ff. Materials am stärksten ist, habe ich versucht, auch Bilder über diese Vorgänge zu erhalten. Wie früher, wurde auch das hier anliegende Glas losgebrochen und in Scheiben zersägt. Die Lage der einzelnen Stücke wurde vermerkt und zeichnerisch rekonstruiert*), indem das photographische Stück in die gezeichnete Umgebung sinngemäß eingefügt wurde. Bild 28a zeigt, wie man es nach dem Vorherigen kaum noch anders erwarten durfte, daß von einer unter dem Glasfluß aus irgendwelchen Gründen überstehenden Nase Unmassen von schlierenhaftem Glas abtriefen können, die durch seitlichen Strömungsdruck weiter abwärts eine schmale, durch Wärmeverlust an der Wandung entlang absinkende Tonerde-Glasurschicht bilden. In Bild 28b ist der Vorgang in einer senkrechten Fuge dargestellt. Vergleicht man ihn mit der sehr

[33]) D. W. Ross, „Die Auflösung von Wannensteinen", J. Amer. ceram. Soc., 9. Bd., S. 641; „Gestaltung und Verwendung der Wannensteine", J. Amer. ceram. Soc., 10. Bd. (1927), S. 774; Ref.: Glastechn. Ber., 5. Jg. (1927/28), S. 87 und 6. Bd. (1928/29), S. 667.

E. P. Arthur und A. E. McGee, Ueber „Die Theorie der Wannenstein-Auflösung", Glass Ind., 7. Bd. (1926), S. 107; Ref.: Glastechn. Ber., 4. Bd. (1926/27), S. 191.

F. C. Flint und A. R. Payne, „Wannenblock-Korrosion durch Bildung von Vorsprüngen", J. Amer. ceram. Soc., 9. Bd. (1926), S. 613; Ref.: Glastechn. Ber., 4. Jg. (1926/27), S. 352.

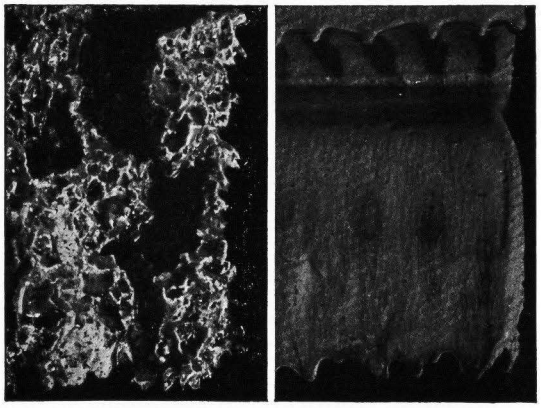
*) Das verrufene, jedenfalls wissenschaftlich nicht unbescholtene Verfahren der sogenannten „Photomontage" war wegen der Brüchigkeit des erkalteten Materials der einzige Weg, diese Dinge zur Anschauung zu bringen.



a b c

Bild 28. Schlierenbildungen durch Auflösen des ff. Materials. (× 1/5). (Zeichnerisch und durch Photomontage getreu dem Befund ergänzt). a) unterhalb einer überstehenden Nase, b) in einer senkrechten Fuge, c) in einer waagerechten Fuge. Der seitliche Strömungsdruck läßt das mit Lösungsbestandteilen aufgeladene Glas dicht an der Wandung kaskadenartig „unter Glas" in die Tiefe abtriefen. (Der Wirbel kann nur während der Versteifung des Glases durch die Abkühlung entstanden sein, nicht im Betriebszustande.)

instruktiven Darstellung Bild 28c aus einer waagerechten Fuge, so ist es naheliegend, in letzterer die stärkere Quelle zur Schlierenbildung zu erblicken. Die sich am oberen Stein bildende, tonerdebeladene Schicht sinkt ab, spült aber durch seitlichen Strömungsdruck tief in die Fuge hinein und trieft als dichte (wohl auch schützende) Glasur auf dem unteren Stein kaskadenartig in das normale Glas ab. Es wird also verständlich, warum der schon häufige Befund, daß die Steine nach oben hin stärker angefressen werden als nach unten, sich durchaus nur bestätigen läßt. Freilich handelt es sich hier um Erscheinungen an einer bestimmten, aber gut bewährten Steinsorte. Der Charakter der Auflösung mag sich mit ihnen ändern, der Mechanismus grundsätzlich wohl kaum. Es ist selbstverständlich, daß ein Stein mit dem Auflösungscharakter aus Bild 29a allein schon wegen der durch die Zerklüftung verursachten größeren Berührungsoberfläche mit dem Glas mehr Schlieren zu erzeugen vermag als nach Bild 29b. Unterschiede in diesem rein strukturellen Verhalten werden aber bis jetzt durch kein einziges der üblichen Prüfverfahren qualitativ erfaßt. Sie sind aber für die Güte der Schmelze u. U. von derselben Bedeutung wie die Quantität der Auflösung.



a b

Bild 29. Verschiedener Auflösungscharakter von ff. Material, das sich in seinem Gefüge unterscheidet.

Im allgemeinen sind auch für die Vorgänge, die sich in unmittelbarer Nähe des ff. Baumaterials abspielen, wiederum Gesetzmäßigkeiten für Strömungserscheinungen vorherrschend. Bild 30a zeigt einen Schnitt waagerecht durch die ausgefressene Ecke rechtwinkelig vorspringender Steine, Bild 30b einen solchen fast senkrecht durch einen Wannenblock mit überstehender Nase. In beiden Fällen meidet die laminare Strömung den Raum hinter Ecken oder diese selbst, vielmehr schneidet sie diese entweder im Bogen ab oder läßt seitlich einen „toten Sack" mit sekundärer Eigenströmung liegen. Die Glassubstanz dieser toten Ecken lädt sich zu hohem Prozentsatz mit Tonerdebestandteilen auf, besitzt eine andere Glasfarbe (schmutzig hellgrün), ist wegen ihrer Schlierenhaftigkeit trüb-undurchsichtig und ergibt eine vom normalen Glas erheblich abweichende Analyse: Subtrahiert man von der Zusammensetzung des unnormalen Glases (2) die

Lösungsbestandteile aus dem ff. Material (4), so ergibt sich wiederum die Analyse des normalen Glases in guter Annäherung (6 und 7). (Siehe Zahlentafel 2.)

Ist also die chemische Zusammensetzung von der normalen des Glases stark abweichend, so liegt darin schon der Beweis für die Selbständigkeit dieser „toten Ecken". Von ihnen wird an das vorüberströmende Glas nach und nach schlierige Substanz abgegeben. Dadurch wird mit einem Mal verständlich, daß die Wannen und Häfen von einer gewissen Zeit ab wegen immer stärkerer Ausbildung von Klüften, Fugen, Löchern usw. kein einwandfreies Glas mehr erzeugen können.

Es erscheint infolgedessen zweckmäßig, in der Nähe der Entnahmestellen irgendwelche Ecken möglichst zu vermeiden. Dort kehrt nämlich dieselbe Erscheinung im Großen wieder, daß erhebliche Ansammlungen von Tonerdebestandteilen zu Homogenitätsstörungen an dem vorüberfließenden Glase führen.

Bild 31a zeigt, daß die Strömung nicht bis in die Ecke einer Glasschmelzwanne vordringt, sondern bereits weit vor ihr bogenförmig in die Tiefe absinkt, wie es die schematische Wiederholung dieses Ortes in Bild 31b noch sinnfälliger machen soll. Wichtig ist festzustellen, daß bei der Erkaltung des Ofens die tonerdereiche Ecke des Glases von einer scharfen Grenze ab (eben dem geschilderten Bogen) nicht mehr von der Entglasung betroffen wurde[34]). Die Analyse und sonstige Beschaffenheit des Glases hat auch an dieser Stelle in scharfer Grenze einen plötzlichen Uebergang verraten, den schon das Auge an der Glasfarbe und sonstigen Beschaffenheit wahrnehmen konnte.

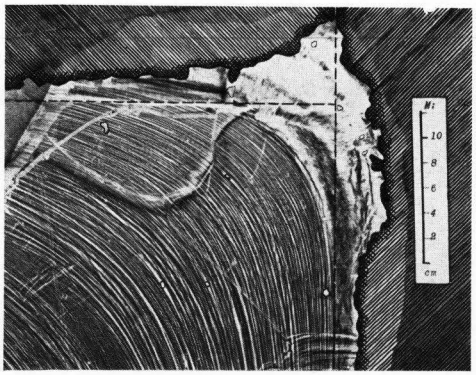
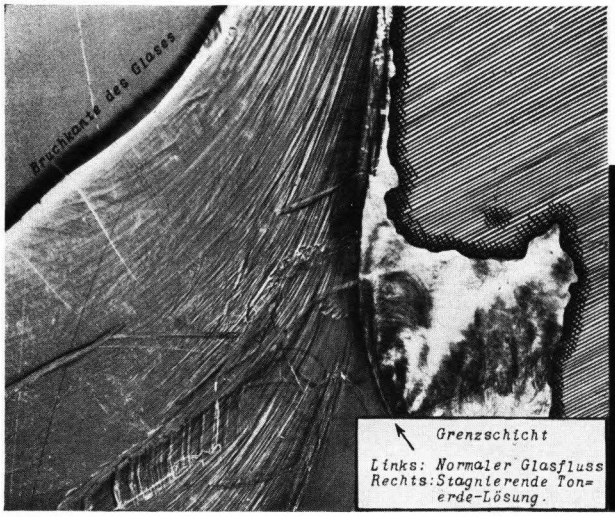


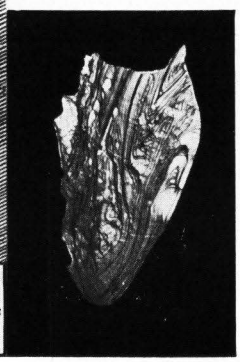
Bild 30a. Waagerechter Schnitt durch eine von ff. Material gebildete Ecke. Die allgemeine Strömung meidet die durch Korrosion entstandenen, dem „Strömungsdrang" nicht entsprechenden Profile. Dort bleibt scharf begrenzt ein an Lösungsbestandteilen angereichertes Glas unbeteiligt liegen. (× 1/12).

[34]) E. Zschimmer und W. Müllensiefen, „Ueber den Einfluß der Tonerde auf die Entglasung", Glastechn. Ber., 9. Jg. (1931), S. 280.



b

Bild 30b. Senkrechter Schnitt durch eine vorspringende Nase von ff. Material. Die unter Glas abtriefende „Glasur" bleibt als „toter Sack" neben der Hauptströmung liegen. (× 1/8).



c

Bild 30c. Im „toten Sack" befindet sich eine, von der Hauptströmung angetriebene, sekundäre mehr oder weniger in sich geschlossene Eigenströmung. (Umrisse nicht kongruent oder genau spiegelbildlich, weil durch den „Reflex" verzerrt.)

Zahlentafel 2.

	SiO_2	$Al_2O_3 + Fe_2O_3$	$CaO + MgO$	Na_2O	SO_3
1. Steinmaterial	72	28	—	—	—
2. Glas-Ecke, gefunden	72,1	4,2	11,94	11,47	0,36
3. Glas, normal	72,60	0,5	13,52	12,81	0,50
4. Ueberschuß von 2 gegenüber 3; dazu SiO_2-Aequivalent nach 1 . .	9,51	3,7	—	—	—
5. Grundglas also nach Anteilen . .	62,59	0,5	11,94	11,47	0,36
6. Grundglas prozentual umgerechnet	72,06	0,57	13,75	13,21	0,41
7. Differenz von 6 gegenüber 3 . .	−0,04	+0,07	+0,23	+0,41	−0,09

Häfen besitzen in dieser Hinsicht durch ihre runde Form einen großen Vorzug. „Tote Ecken" kommen in ihnen nicht vor außer denjenigen kleinen Klüften, die sich mit der Zeit in der



Bild 31a. Blick in die Ecke einer teilweise abgelassenen Wanne. Der „Strömungsdrang" dringt nicht bis in die Ecke vor, sondern rundet sich davor ab. (Kenntlich an der bogenförmigen Entglasungsgrenze.) Angetriebene Fremdkörper bleiben in der „toten Ecke" liegen.

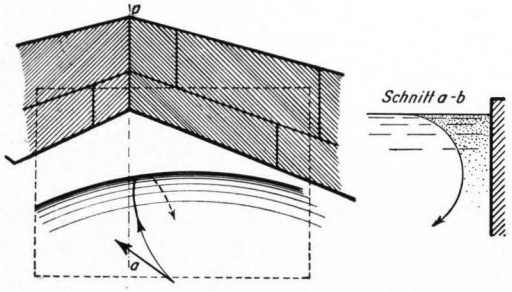


Bild 31b. Der gleiche Ort, schematisch dargestellt nebst Schnitt; der Ausschnitt ▭ entspricht dem Bild 31a.

Struktur des ff. Materials selbst ausbilden. (Wichtigkeit des Auflösungscharakters! Bild 29). In ihnen ist es hauptsächlich der Boden, auf welchem das Glas durch rückständige Tonerde gestört wird und auch noch die folgende Schmelze stören kann, wenn sie nicht durch völliges Leerarbeiten des Hafens regelmäßig entfernt wird. Ein mir aus einem Hafenbetrieb überlassenes Stück Bodenglas läßt den Schlierengehalt und seine Struktur deutlich erkennen (Bild 32).

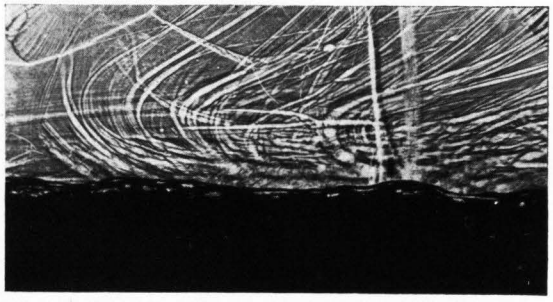


Bild 32a.

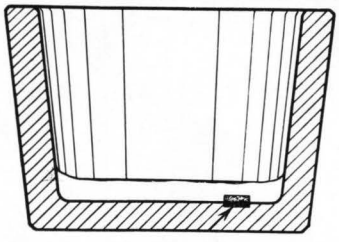


Bild 32b.

Schlierengehalt eines Glases aus dem Bodenstück eines Hafens (nat. Gr.), welches der in der Hilfsfigur b) bezeichneten Stelle entnommen ist.

Eine Grenzschicht stark schlierenhaltigen Glases von nennenswerter Stärke tritt nicht auf, wenn die Hauptströmung des Glases so „preß" an der ff. Wandung vorüberzieht, daß sich dort sogar die bekannten Erosionslinien ausbilden (Bild 33a). Hier wird eben jede Lösungsschicht sogleich fortgetragen.

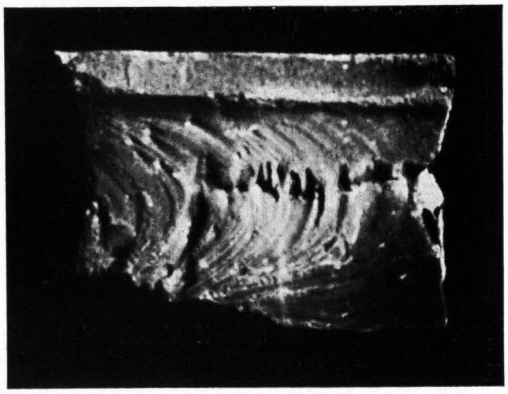


Bild 33a. Durch „preß" anliegende Strömung entstandene Erosionslinien an einem Wannenblock.

Das Zustandekommen dieser Furchen, wie ich es mir vorstelle, wird in Abb. 33b schematisch dargestellt: eine örtlich auf chemischem Wege stärker angreifbare Stelle des ff. Materials führt zu einer mehr oder weniger ausgeprägten Lochbildung, die man häufig genug vorfindet und auch hier auf dem Bilde 33a bemerken kann. Der Strömungsdruck des Glases richtet sich hauptsächlich auf den gegen ihn gerichteten Rand des Kraters und trägt ihn

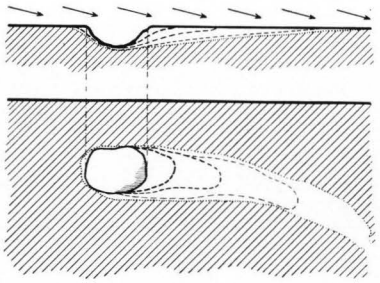


Bild 33b. Schematische Darstellung der von einer auf chemischem Wege entstandenen Lochbildung ausgehenden Erosionslinie.

stärker ab, als dem ihm zugekehrten Rand, der im Strömungs„schatten" liegt. (Aehnlich wirkt der Windschatten bei Vertiefungen z. B. im Dünensand.) Ein chemisch inhomogen verlaufender Auflösungsvorgang scheint mir also die Voraussetzung zu sein für die Form der mechanisch-ungleichmäßigen Abtragung, die dann als Resultierende aus der Strömung bzw. dem Absinken entsteht. Man kann feststellen, daß ver-

schiedene Fabrikate von Wannenblöcken sehr verschieden empfänglich für die Ausbildung dieser Strömungsrillen sind.

VIII. Blasenbildungen an der Grenzschicht Glas/ff. Material.

Die Grenzschicht, die das Glas mit dem ff. Material bildet, muß in jeder Beziehung als kritisch für die Qualitäten des Glases angesprochen werden. Man darf sich nicht darauf beschränken, diejenigen Flächen zu betrachten, an denen die Strömung substanzabtragend vorüberzieht oder tote, in sich zirkulierende Bezirke zurückläßt. Man muß auch diejenigen unter die Lupe

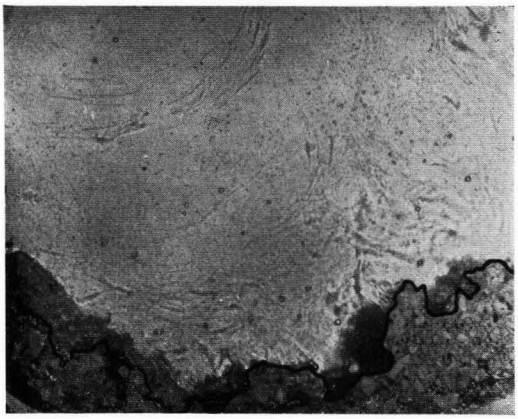


Bild 34a. Schlierenbildung am Rande eines unregelmäßig aufgelösten ff. Steines bei nur gering oder kaum bewegtem Glas, durchsetzt von vielen Blasen. (× 1/3).

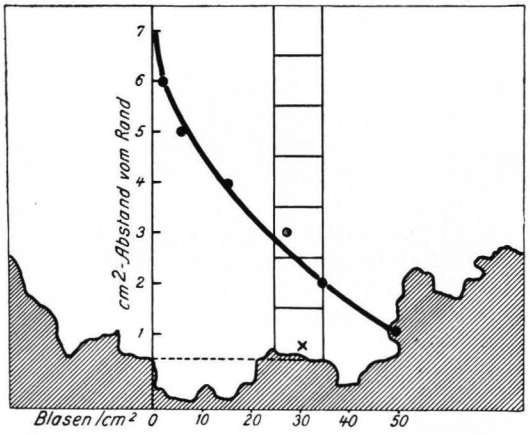


Bild 34b. Die photographische Platte des Bildes 34a wurde an der mit x bezeichneten Stelle von cm² zu cm² zunehmenden Abstandes vom Rand des ff. Materials nach der Anzahl verzeichneter Blasen mit Hilfe eines sogen. Fadenzählers abgesucht. Das Ergebnis ist als Kurve eingetragen.

nehmen, an denen ohne weiteres keine laminaren Strömungsschichten nachzuweisen sind. Man kann dann (Bild 34a) verfolgen, wie die tonerdehaltigen Schlieren (ihrer Anordnung nach wie Pflanzenwurzeln) in das Glas hineinwachsen, ohne eine besondere Richtung einzuschlagen. Sie sind aber außerdem durchsetzt von zahlreichen kleinen und kleinsten Blasen, deren zunehmende Anzahl mit größerer Nähe der Steine (s. Bild 34b) (auf dem Bild nicht zu erkennen) auf einen Ursprung aus diesem schließen läßt.

Die Randschichten des Glases sind also nicht davon freizusprechen, auch Blasen in die Schmelze hineinzutragen. Es erscheint mir nicht ausgeschlossen, daß die Lösungsbestandteile selbst insofern blasenbildend wirken, als sie bei hohen Temperaturen gasaustreibend auf die im Glas enthaltenen Salzreste wirken können. Es handelt sich bei den beiden SiO_2 und Al_2O_3 um als Säure wirkende[26]), [35]) Oxyde, deren Anreicherung zersetzend auf die weniger stabilen SO_3-Verbindungen wirken kann, wie es in der oben erwähnten Zahlentafel 2 auch zum Ausdruck kommt. Außerdem haben auch H. Salmang und A. Becker[36]) betont, daß saure

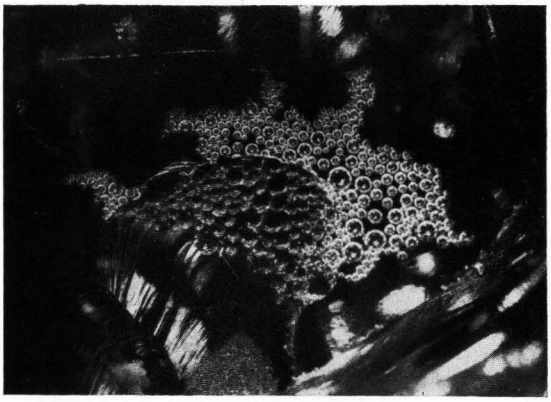


Bild 35. Blasennest an feuerfestem Material. (× 6 2/3).

Gläser weniger SO_3 enthalten als basischere, deren Gasgehalt meist auf O_2 beruht (PbO). Ganz abgesehen davon aber bildet der Porenraum des ff. Materials eine Quelle von Blasenbildungen, die bei Temperaturschwankungen in Wirksamkeit treten und durch die Strömung abgeschleppt werden können. Bild 35 zeigt ein solches Blasennest, von der Glasseite her gesehen. Besonders schädlich können in diesem Sinne natürlich kleine Pyriteinschlüsse im ff. Material wirken, wie sie sich durch schwarze Flecken nach der Bloßlegung des Innern eines Steines verraten und wie sie auf unzureichende Aufbereitung des verwendeten Tones zurückzuführen sind.

Eine häufig vernachlässigte Quelle von Blasenbildungen durch ff. Material liegt in der Art der Durchführung ihres Brandes oder ihrer Auftemperung z. B. von Schwimmern. Geschieht diese nämlich nicht unter oxydierendem Feuer, so können sich aus den Gasen, die bis in das Innere des Steines diffundieren, beträchtliche Mengen von Kohlenstoff, aus katalytischer Zer-

[26]) Siehe S. 266.

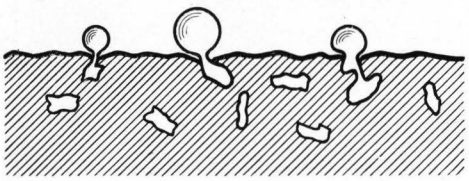
[35]) H. Salmang, „Pyrochemische Reihe der Oxyde". Z. angew. Chem., 44. Jg. (1931), S. 908.

[36]) H. Salmang und A. Becker, „Gase im Glas III", Glastechn. Ber., 7. Jg. (1929/30), S. 243, lk. Sp.

setzung des CO, ablagern[37]), ein in der gesamten keramischen Industrie wohlbekannter (bei Porzellan!), sehr streng verhüteter Fehler. Dieser Kohlenstoff verbrennt später bei Hinzu-



a



b

Bild 36. a) Blasen in der Wannenblock-Glasur eines stillgelegten Ofens (× 1/3), b) die nach dem Schema in Porenräumen der Schamotte verankert sind.

tritt von wenig Luft nach und nach unter Bildung von Kohlensäure, die, wenn sie nicht anders entweichen kann, als Bläschen in das Glas eintreten muß.

In Bild 36a finden sich zahlreiche Blasen in der rissigen Glasur eines Wannenblockes vor, die, wenn man sie im Querschnitt betrachtet (Bild 36b), deutlich in Steinporen verankert sind. Um es noch deutlicher zu zeigen, daß ff. Material blasenbildend wirken kann, legt man einen Schnitt oder Bruch 2 mm hinter der Grenzschicht Glas/Stein durch den Stein selbst. Man wird nicht selten den Eindruck (Bild 37) finden, d. h. eine vielfach kreisrunde Durchlöcherung der abgetrennten Schicht ff. Materials; nichts anderes als Blasen in der Grenzschicht. Auch diese lösen sich mit der Zeit ab und können durch die Strömung fortgetragen werden. Bevorzugt liegen sie allerdings unter dachartigen Vorsprüngen[33]), unter denen sie sich fangen und am Entweichen gehindert sind, doch lassen sie sich auch an zahlreichen Stellen nachweisen, wo von einem nachträglichen Einfangen keine Rede sein kann.

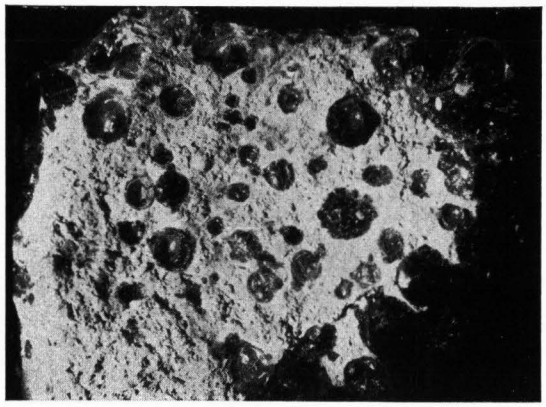


Bild 37. Kreisrunde Löcher in der dem Glasfluß enganliegenden Schicht ff. Materials, durch Blasen verursacht. (× 1/3).

Die Frage nach der Entstehung dieser Blasen ist nicht leicht zu beantworten. Es ist denkbar, daß der Gaseinschluß aus den Poren an sich schon zur Blasenerzeugung Anlaß gibt, wenn er nach keiner anderen offenen Seite entweichen kann („Schweizer Käse"). Möglich ist ferner eine katalytisch zersetzende Wirkung des im ff. Material enthaltenen Eisens auf die Salzreste im Glas; alles Möglichkeiten, deren Aufschluß exakteren Untersuchungen vorbehalten bleiben muß.

IX. Blasenbildungen, die von der Ofenführung mitbedingt werden.

Nach früheren Feststellungen[38]) über die Einflüsse des Ofens auf die Glasschmelze bleiben für die größere Menge von Blasen die Beziehungen der Salzreste zur Temperatur und Ofenatmosphäre maßgebend. Ich habe schon mehrmals darauf hingewiesen, daß die Verteilung der Blasen im Glasfluß, ja sogar ihre Entstehung, weitgehend mit einer örtlichen Verlagerung der Reaktionen durch Strömungen zusammenhängen muß[39]). Als besonders gefährlich in diesem Sinne erwies sich z. B. die unvermeidliche „Ueberreduzierung" des Sulfates bis zur Sulfidstufe (kenntlich an der Braunfärbung des Glases), die mit sulfathaltigem Glas unter Blasenbildung reagieren kann[40]). Um keine Wiederholung dieser Untersuchungsergebnisse bringen zu müssen, sei ausdrücklich auf jene Stellen verwiesen, da im Folgenden nur noch ergänzend an die früheren Darlegungen angeknüpft wird; insbesondere an den dort eingeführten Begriff des „Sauerstoffdruckes" in der Schmelze, oder,

[37]) Z. B. A. E. R. Westman, „Einwirkung reduzierender Gase auf ..... ff. Steine". J. Amer. ceram. Soc., 11. Bd. (1928), S. 633; Ref.: Glastechn. Ber., 6. Jg. (1928/29), S. 726. — „Alterserscheinungen an Gittersteinen von Gaskammern", Sprechsaal, Jg. 1926, Nr. 39, dortige Abb. 2.

[38]) H. Jebsen-M., „Einflüsse des Ofens auf die Beschaffenheit des Glases in Wannen", Ber. d. Fachaussch. der DGG Nr. 17; hierzu ein Zusatzblatt als Nachtrag.

[39]) Siehe S. 270, Fußn. 32, S. 528, lk. Sp. oben.

[40]) H. Jebsen-M. und A. Becker, „Ueber den Farbstich von Glas ohne Entfärbungsmittel", Sprechsaal, 63. Jg. (1930), S. 874; s. Serie V der Farbtafel.

wie man es auch nennen könnte: des Sauerstoff-Potentials. Besondere Fragen der Läuterung[41a]) sind von E. Zschimmer, E. Zimpelmann und L. Riedel sowie von G. Gehlhoff, H. Kalsing und M. Thomas behandelt worden, Allgemeines in einer Darstellung des Verfassers ist unter [41b]) zu finden.

Die Ofenatmosphäre sowohl wie gewisse Gemengebestandteile (Kohlezusatz ⇌ Sauerstoffträger) üben von Anbeginn der Schmelze an eine chemische Wirkung auf gashaltige Bestandteile aus. Deren Gleichgewichtsannäherung wechselt natürlich mit unausgeglichenem Partialdruck bei schwankender Ofenführung.

Durch unzureichende Reduktionswirkung (Kohlemangel oder Sauerstoffüberschuß) kann z. B. eine Zersetzung von Sulfat so weitgehend verhindert werden, daß dasselbe in Tröpfchenform (also flüssig) im Glase eingeschlossen bleibt und, erstarrt, als sogenannte „Salzblase" erscheint. Eine solche ist gekennzeichnet durch trübe Durchsicht, weil sich in ihr eine oberflächliche Schicht der Schmelze mit dem Alkali zu einem unbeständigen Glas vereinigt, welches bei der Abkühlung kristallisiert und zerklüftet. Der Anblick solcher Tröpfchen ist häufig derjenige von Bild 38. Eine nähere Beschreibung



Bild 38. „Salzblase". — Sulfattröpfchen, dessen mit Alkali angereicherte Schicht entglast und craqueléartig zerklüftet. (Nat. Gr.) Zeigt häufig eine Insel, die sich von der Umgebung durch viel kleinere Kristalliten auszeichnet, wahrscheinlich den eutektischen Rest des Tropfeninhaltes.

dieser „kristallisierten Blasen" die auch in Scharen von „Galleblasen" auftreten können (Bild 39), wurde schon früher gegeben[42]). Sie sind oft charakteristisch „spaltbar" in eine trübe und eine weniger getrübte Seite, weil der Flüssigkeitstropfen des Galleeinschlusses sich durch seine jeweilige thermodynamische Zersetzungsspannung in einen Dampfmantel hüllt, der das Ringsum-Verwachsen mit dem Glas verhindert. Im Gegensatz hierzu stehen die klaren Blasen, deren Inhalt, wie es sich auch aus den Arbeiten von H. Salmang und A. Becker über Gase im Glas[43]) überhaupt ergibt, durch Enß[44]) mikroanalytisch untersucht und in der Hauptsache als CO_2, SO_2 und O_2 bestimmt wurde. Da Einschlüsse im Glase der zersetzungsfördernden Ofenatmosphäre nicht mehr zugänglich sind, muß ihre Entstehung durch sorgfältig abgestimmtes Gemenge $\left[\frac{\text{Sulfat}}{\text{Kohle}}\text{-Verhältnis; vgl.}\ [38]), [41])\right]$ und gleichmäßig reduzierendes Ofenfeuer möglichst von vorneherein vermieden werden. Außerdem sei erinnert an gewisse Regeln in der Temperaturführung[26]) (Bild 29, s. S. 272), die ebenfalls im Sinne einer Entstehung oder Verhinderung von Blasen in jeder Form wichtig sind.



Bild 39. Eine Schar von Galleblasen im Glas, radial kristallisiert. (× 1/6).

Sind solche gasigen Einschlüsse auch einer direkten Einwirkung der Ofenatmosphäre entzogen, so verläuft doch die Einspielung der Phasen- und Reaktionsgleichgewichte unter einer Fülle gestaltreicher Merkmale:

Diese Wechselwirkung der noch nach Einwirkung der Ofenatmosphäre im Glas verbleibenden Salzreste bzw. ihrer gasigen Ausscheidungen zu dem sie umgebenden Glas tritt besonders schön an einigen, mir von A. Becker überlassenen Exemplaren hervor (Bild 40). Man hat sich vorzustellen, daß die Dämpfe, die eine Blase erfüllen, beim Abkühlen des Glases mit den an die Blasenoberfläche herandiffundierten Bestandteilen des Glases (Alkali) reagieren. Es kann auf diese Weise ein grauer Beschlag entstehen, ähnlich dem sogenannten Hüttenrauch. Das gebildete oder von der Schmelze her noch tropfenförmig vorhandene Sulfat ist aber auch selbst fähig zu sublimieren, bzw. einen gewissen Dampfdruck in der Blase zu unterhalten. Läßt dieser mit der Temperatur zugleich nach, so kommt es zu interessanten Niederschlagserscheinungen, die oft homogen erfolgen, bei der Abkühlung höchstens durch Kühlrisse das schon erwähnte Craquelé-Muster erzeugen, häufig aber in verschiedenen Systemen, die sich durch ein zierliches Muster voneinander unterscheiden. So

---

[41a]) E. Zschimmer, E. Zimpelmann und L. Riedel: „Ueber das Läutern von reinen und tonerdehaltigen Alkali-Kalk-Silikatgläsern mit Sulfat oder Arsenik", Sprechsaal, 59. Bd. (1926), Nr. 21—26 und Glastechn. Ber., 4. Jg. (1926/27), S. 281.

G. Gehlhoff, H. Kalsing und M. Thomas, „Ueber die Läuterung des Glases". Glastechn. Ber., 8. Jg. (1930), S. 1.

[41b]) H. Jebsen-M., Schmelzen und Formgebung des Glases, Akadem. Verlagsgesellschaft, Leipzig, Kapitel Läuterung.

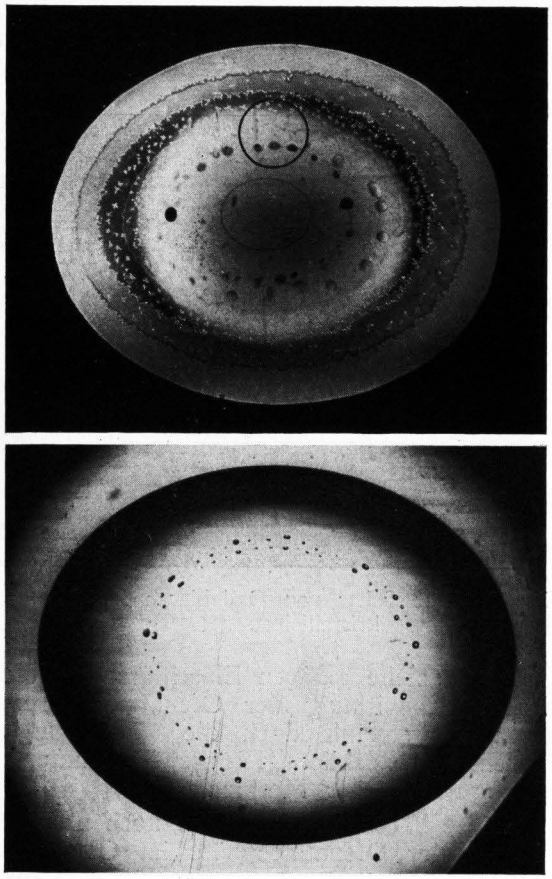
[42]) „Salzblasen", Sprechsaal, 58. Jg. (1925), S. 886; „Kristallisierte Blasen", Sprechsaal, 59. Jg. (1926), S. 581. — S. auch unter 2b Gallblasen, S. 121.

[26]) Siehe S. 266.

[43]) Siehe unter Fußnote 9, S. 259, 31, S. 269, und 36, S. 275.

[44]) J. Enss, „Qualitative und quantitative Bestimmung des Gasinhaltes von Glasblasen", Glastechn. Ber., 7. Jg. (1929/30), S. 384.

enthält eine Blase in Bild 40a rhythmisch angeordnete Paare von großen und kleinen Substanztröpfchen, die in dem hauchfeinen Schleier eines Kondensates eingebettet liegen. Innerhalb des Objektes aus Bild 40b liegt wieder ein anderes, an Ziselierung erinnerndes Muster vor. Ein kreisrund bezeichneter Ausschnitt aus Bild 40b kehrt in Bild 40c vergrößert wieder und



b

a

Bild 40. Salzblasen aus einem Wirtschaftsglas mit a) sekundären Tropfenbildungen, b) Kondensationserscheinungen und rhythmischen Niederschlägen. (× 27).

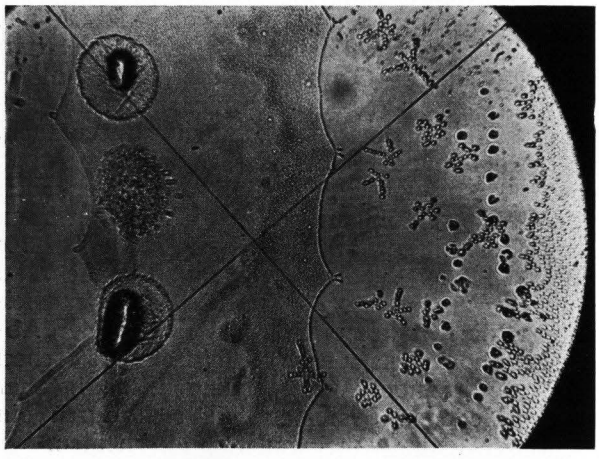


Bild 40c. Starke Vergrößerung der durch schwarzen Kreis in Bild 40b bezeichneten Stelle einer Salzblase. Niederschläge, die sich aus der Wechselbeziehung des Blaseninhaltes zur Glasumgebung bilden. (× 375).

läßt neben dicht mit Kondenspartikelchen übersäten Flächen mit feingeformten Konturen andere erkennen, die weniger dicht damit belegt oder sogar davon frei sind. Außerdem finden sich in rhythmischen Abständen gröbere, tropfenähnliche Partikel in der Blase vor, wie sie auch schon in Bild 40a die Gesetzmäßigkeit der Vorgänge erkennen lassen.

Wenn sich der Befund an diesen letzten Objekten zunächst auch nur auf ihre Beschreibung beschränkt, so ist ihre Bedeutung damit doch nicht erschöpft. Dem Mineralogen sind ähnliche Beobachtungen an silikatischen Naturgesteinen geläufig und ein wertvolles Mittel zur Ableitung ihrer Entstehung. Die beschriebenen Vorgänge und Gegenstände leiten also hinüber zu den Erfahrungen anderer Wissenschaften, von denen der Glastechniker bei regem Erfahrungsaustausch noch wertvolle Aufschlüsse über die Pyrogenesis seines Werkstoffes und dessen Fabrikationsfehler erwarten darf.

Aussprache.

Prof. Dr. Eitel: Die rundlichen, regelmäßig-polygonal angeordneten Einschlüsse in Ihren Galle-Einlagerungen sind uns Mineralogen schon seit langem bekannt in den Kornkränzchen-Strukturen der Leuzite in Lagerungsgesteinen, z. B. der Lava mittelitalienischer Vulkane. Es ist von großem Interesse, daß dort die Einlagerungen durch kristallographische Gesetze geordnet erscheinen, in Ihrem Falle durch irgendwelche physikalische Kräfte, vielleicht Oberflächenspannung. Das Experiment wird solchen Erscheinungen nachgehen müssen.

Herr Knoblauch: Der Herr Vortragende hat die Möglichkeit einer Aussaigerung von Schmelzbestandteilen angeschnitten; er hat gewissermaßen eine Aussaigerung als nicht wahrscheinlich hingestellt. Ich bin der Meinung, daß dies nicht zutreffend ist, wenigstens nicht bei allen Gemengen. Bei Sodagemengen könnte es sein, daß die Soda nicht aus dem Gemenge aussaigert, weil der Schmelzpunkt so niedrig liegt, daß eine Aussaigerung der Soda nicht erfolgen kann. Bei Glaubersalz-Gemengen hingegen tritt, auch abgesehen vom Schmelzpunkt, die Aussaigerung bestimmt ein, wenn nämlich die chemischen Reaktionen, die zur Zersetzung des Gemenges notwendig sind, nicht stattfinden, weil da der Schmelzvorgang nicht von thermischen Verhältnissen, sondern von dem chemischen Verhältnis zwischen Kohle und Natriumsulfat unter Mitwirkung einer kräftigen Flamme abhängt. In diesem Falle, d. h. wenn es an der notwendigen Kohleeinwirkung fehlt, tritt bestimmt eine Aussaigerung in ganz besonderem Maße ein. Wir haben durch eine große Reihe von Versuchen festgestellt, daß in solchen Fällen eine ganze Menge Sulfat in der Wanne schwimmt und vom Glase davonfließt.

Dr. Jebsen-M.: Herrn Knoblauch kann ich im großen und ganzen nur Recht geben, weil

auch mir bekannt ist, daß in gewissen Fällen doch Aussaigerungen vorkommen. Nur scheinen sie nach den angestellten Versuchen nicht so leicht bei wirklich homogenem Gemenge einzutreten. — Was Herr Knoblauch hinsichtlich des Erscheinens von Galle auf der Oberfläche des Schmelzgutes in der Wanne sagte, ist aber wohl gar nicht als Aussaigerungserscheinung aufzufassen, sondern als eine Entmischung. Man setzt dem Gemenge mehr Sulfat zu, als das Glas aufnehmen kann. Es ist bekannt, daß das Glas nur eine Lösungsfähigkeit für etwa 1% Sulfat besitzt [siehe unter [21])]. Jede darüber liegende Menge muß sich nach vollendeter Schmelze in Tropfenform ausscheiden und, durch Auftrieb gesammelt, als Galle an der Oberfläche in Erscheinung treten. Gerade der von Herrn Knoblauch angeführte Mangel an Kohle beweist, daß es sich um einen durch mangelnden Reduktions-Zerfall, also aus chemischen Gründen verursachten Ueberschuß von Sulfat bei der Gallebildung handelt, für den das Glas keine Aufnahmefähigkeit besitzt. — Dagegen ist unter einem Aussaigern das Davonlaufen verschiedener, besonders alkalireicher Reaktionsflüsse gegenüber einem kieselsäurereicheren Rückstand zu verstehen, die an und für sich sehr wohl miteinander mischbar wären, sich aber aus mechanischer Ursache trennen. — Selbstverständlich gibt es außerdem Uebergangsformen dieser beiden begrifflich verschiedenen Vorgänge. (5648)

Referate.

(Einteilung s. in Heft 1 dieses Jahrgangs, S. 42. — Das Zeichen □ bedeutet, daß die betr. Veröffentlichung in einem der nächsten Hefte der „Glastechn. Ber." besprochen werden wird.)

1. Geschichte des Glases.

Zu Goethe's 100. Todestag. Kästner. Sprechsaal Keramik usw., 65. Jg. 1932, Nr. 12, S. 217. (6118/1)

Goethe und die Glasmalerei. Gerold. Diamant, 54. Jg. 1932, Nr. 9, S. 129—130. (6124/1)

Wilhelm Ostwald. M. Pirani. Licht, 2. Jg. 1932, Nr. 4, S. 71—72. (6252/1)

2. Physikalische und chemische Grundlagen der Glaserzeugung.

Die Forschungen von Morey, Kracek und Bowen im Dreistoffsystem Kali-Kalk-Kieselsäure. A. Dietzel. Sprechsaal Keramik usw., 64. Jg. 1931, Nr. 31, S. 573—576.

Der Verf. gibt ein ausführliches Referat der amerikanischen Arbeit*) und widmet besondere Aufmerksamkeit der Entglasungsgefahr der Kalk-Kali-Gläser, die durch die höheren Gleichgewichtstemperaturen verstärkt, durch die größere Zähflüssigkeit aber verringert wird. Ein Vergleich des genannten Diagrammes mit dem des Natronsystems zeigt, daß die „Tal-Linie" an der Grenze der Kieselsäuregebiete nach höheren SiO_2-Gehalten verschoben ist (von 74% SiO_2 in Natron- zu 75 bis 76% SiO_2 in Kaligläsern). Die Untersuchungsmethoden der Amerikaner werden eingehend geschildert. Der Verf. stellt fest, daß die Entglasung in allen Fällen von der Oberfläche ausgeht, während M., K. u. B. eine Einwirkung der Oberfläche auf die Entglasung ausdrücklich verneint hatten.

S. F. I. (Löffler.) (5359/2)

Schmelzdiagramme höchstfeuerfester Oxyde. II. H. von Wartenberg und H. Werth. Z. anorg. allgem. Chem., Bd. 190, Jg. 1930, S. 178—184. (Vgl. H. Werth: Schmelzdiagramme von Zirkonoxyd mit einigen Oxyden. Dissertation T. H. Danzig, 1930.)

Durch Beobachtung und Messung der Schmelztemperatur von Stäbchen im Zirkonoxydofen haben die Verf. einige binäre Systeme untersucht, die aus hochfeuerfesten Oxyden bestehen[1]).

Im System MgO-ZrO_2 wurde eine Verbindung von der Zusammensetzung 1 : 1 gefunden.

Ebenso konnten Metazirkonate beobachtet werden in den Systemen CaO-ZrO_2, SrO-ZrO_2 und BaO-ZrO_2, wobei die Strontiumverbindung $SrO \cdot ZrO_2$ als besonders schwer schmelzbar auffiel.

Cr_2O_3 gibt mit ZrO_2 keine Verbindung. Das Eutektikum wurde bei 2200° C gefunden; der Schmelzpunkt des reinen Cr_2O_3 in Sauerstoffatmosphäre liegt sicherlich über dieser Temperatur, doch stört die starke Verdampfung des Cr_2O_3 hier genaue Messungen[2]).

S. F. I. (Weyl) (5268/2)

Schmelzdiagramme des Systems Zirkondioxyd — Berylliumoxyd. O. Ruff, F. Ebert, H. von Wartenberg. Z. anorg. allgem. Chem., Bd. 196, Jg. 1931, H. 3, S. 335/6.

Bei der Bearbeitung des Schmelzdiagrammes von ZrO_2-BeO durch H. v. Wartenberg u. H. Werth†) einerseits (s. das vorhergeh. Ref. Nr. 5268) und O. Ruff, F. Ebert und E. Stephan andererseits hat sich eine Diskrepanz herausgestellt, indem R. u. E. keine Verbindung, v. W. u. W. jedoch die Verbindung $3\,BeO \cdot 2\,ZrO_2$ angeben.

Auf Grund nochmaliger Schmelzpunktsbestimmungen und röntgenographischer Untersuchung mit einer Erhitzungskamera bis zur Temp. von 2100° C wurden nun keinerlei Anzeigen mehr gefunden, die für eine Verbindung sprechen.

S. F. I. (Weyl.) (5262/2)

Gleichgewichte im System Cr_2O_3-Al_2O_3[1]). (Phase equilibria in the system Cr_2O_3-Al_2O_3.) E. N. Bunting. Bur. Stand. J. Res., 6. Jg. 1931, H. 6, S. 947.

Der Verf. bestimmt das Schmelzpunktsdiagramm des Systems Cr_2O_3-Al_2O_3. Es wird eine lückenlose Reihe von Mischkristallen mit gleichmäßig steigenden Schmelzpunkten zwischen Al_2O_3 [Schmelzpunkt 2045°] und Cr_2O_3 [Schmelzp. 2275°[2])] gefunden. Bei den aluminiumreichen Kristallen konnte sowohl Beginn wie Ende des Schmelzprosses festgestellt werden, bei dem chromoxydreichen nicht.

Der Verf. erhitzte in einem Iridiumblock durch Induktionsstrom und maß die Temperatur pyrometrisch. Debye-Scherrer-Aufnahmen von Kristallen mit 20, 40 und 70% Cr_2O_3 bestätigten den oben genannten

*) Vgl. Glastechn. Ber., 8. Jg. 1930, S. 541; 9. Jg. 1931, S. 409.

[1]) Vgl. H. v. Wartenberg u. W. Gurr, Ref. Glastechn. Ber., 9. Jg. 1931, H. 11, S. 627.

[2]) Nach E. N. Bunting schmilzt Cr_2O_3 bei 2275° (s. Ref. Nr. 5235, Glastechn. Ber., 10. Jg. 1932, H. 5, S. 279).

†) H. v. Wartenberg und H. Werth, Z. anorg. allgem. Chem., Bd. 190, Jg. 1930, S. 178.

[1]) Vgl. des Ref. Nr. 5268, Glastechn. Ber., 10. Jg. 1932, H. 5, S. 279.