

Man sieht, daß volle Übereinstimmung mit den optischen Eigenschaften der Hoch-Modifikation des Natronfeldspats, des Analbits, besteht. Die Orientierung seiner optischen Indikatrix entspricht genau der für Analbit, wie ein Vergleich mit den Angaben von TUTTLE und BOWEN [2], LAVES und CHAISSON [3] und TUTTLE [4] zeigt.

Die Bildung einer Hoch-Modifikation konnte erwartet werden, weil sich die synthetischen Feldspäte unabhängig von der Herstellungstemperatur stets als Hoch-Modifikation bilden. Es ist interessant und wichtig, daß sich in diesem Fall ein reiner oder fast reiner  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ -Feldspat gebildet hat, bei dem man höchstens einen ganz geringen Anorthitgehalt vermuten kann.

Hätte sich das Verhältnis  $\text{Na}_2\text{O}$ - zu  $\text{CaO}$ -Gehalt (15:8) in der Glasschmelze unverändert bis zur weißen Zone an der

feuerfesten Wand erhalten, so hätte sich statt Analbit ein Kalk-Natron-Feldspat, und zwar mit etwa 24% Anorthit ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ), bilden müssen.

Bei der Zusammenstellung seiner Ergebnisse zeigt J. LÖFFLER an Hand des  $\text{Na}_2\text{O}$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ -Diagramms, daß sich die Zusammensetzung des feuerfesten Steines bei der Verglasung direkt oder mit nur geringer Abweichung auf den  $\text{Na}_2\text{O}$ -Punkt zu bewegt.

In der Literatur über die Kristallarten der Reaktion zwischen dem Glas und einem tonerhaltigen feuerfesten Stein findet man keine Hinweise auf die Bildung des Kalk-Natron-Plagioklases, dagegen — wenn auch selten — auf die eines reinen Natronfeldspates, Analbits, wie z. B. bei BELJANKIN [5].

#### Schrifttum.

- [1] LÖFFLER, J.: Reaktionen zwischen Glas und feuerfesten Wänden. Teil I: Schamottewände und Kalk-Natron-Glas. Glastechn. Ber. **25** (1952) S. 405—411.  
 [2] TUTTLE, O. F. und BOWEN, N. L.: High-temperature albite and contiguous feldspars. J. Geol. **58** (1950) S. 572—583.  
 [3] LAVES, F. und CHAISSON, U.: An X-ray investigation of the high-low albite relation. J. Geol. **58** (1950) S. 584—592.  
 [4] TUTTLE, O. F.: Optical studies on alkali feldspars. Amer. J. Sci. Bowen-Volume (1952) S. 553—567.  
 [5] BELJANKIN, D. S., IWANOW, B. W. und LAPIN, W. W.: Petrographie des technischen Steines. Moskau: Verlag Akad. d. Wissensch. d. UdSSR, 1952; S. 564.

(24024)

DK 666.1.031.13:536.421.1:666.122.2:539.215.4

### Einige Beobachtungen über das Verhalten von Quarzsand und Quarzmehl in Glasschmelzen.

VON ADOLF DIETZEL und HELMUT WICKERT, Würzburg.  
 (Mitteilung aus dem Max-Planck-Institut für Silikatforschung, Würzburg.)

(Eingegangen am 14. April 1954.)

Bei Versuchsschmelzen zur Erzeugung eines farblosen Titanglases im Platintiegel wurde in dem Bestreben, eine möglichst homogene Schmelze zu erzielen, die Kieselsäure in Form von Quarzmehl eingeführt. Es gelang jedoch nicht, die Schmelzen klar zu bekommen, sondern es blieben Steinchen bis zu 3 mm  $\varnothing$  zurück, die auch durch längeres Schmelzen oder Rühren der Schmelze nicht zu beseitigen waren. Häufig waren die Steinchen in kieselsäurereiche Schlieren eingebettet. Der elektrische Ofen mit Platinwicklung erreichte in der heißen Zone  $1400^\circ\text{C}$ ; an der Schmelzoberfläche war die Temperatur allerdings etwas niedriger, etwa  $1350^\circ$ . Trotzdem hätte man erwarten dürfen, daß Gläser mit z. B. 22%  $\text{Na}_2\text{O}$  in einer Stunde blankgeschmolzen wären.

Die Schmelzen wurden mit Sand anstelle von Mehl wiederholt. Sie gingen glatt vonstatten und lieferten nach 1 Std. klare Gläser. Die Korngrößen der verwendeten Quarzrohstoffe waren nach der Sieb- bzw. Sedimentationsanalyse:

Quarzsand		Quarzmehl	
> 490 $\mu$	0,1%	> 25 $\mu$	Spur
300—490 $\mu$	13,5%	10 — 25 $\mu$	20,0%
200—300 $\mu$	57,1%	5 — 10 $\mu$	22,3%
150—200 $\mu$	19,0%	2,5 — 5 $\mu$	22,4%
88—150 $\mu$	9,5%	1 — 2,5 $\mu$	21,6%
< 88 $\mu$	0,7%	< 1 $\mu$	13,7%

Es erhob sich die Frage, warum beim Schmelzen mit Quarzmehl solche Schwierigkeiten auftraten, mit Sand aber nicht, während man doch eigentlich erwarten sollte, daß das Quarzmehl infolge seiner viel größeren Oberfläche von den Alkalien bedeutend rascher angegriffen würde und entsprechend schneller durchschmelzen müßte als Sand, oder wie es H. JEBSEN-MARWEDEL [1] allgemein formulierte: „Die Gefahr, daß ‚Ungeschmolzenes‘ in Form von ‚Steinchen‘ in Erscheinung tritt, ist natürlich um so größer, je je gröber die verwendeten Rohstoffe sind, 2. . . .“

Speziell über das Einschmelzverhalten von Sand und Quarzmehl findet man in der Literatur eine Reihe einander zum Teil widersprechender Angaben. E. BERGER [2] empfiehlt die Einführung des Quarzes grundsätzlich in möglichst

feinverteilter Form, soweit dies die Verstaubungsgefahr und die großen Luftmengen, die durch allzufeines Material in die Schmelze hineingebracht werden, zulassen. Von irgendwelchen Schwierigkeiten beim Schmelzen eines Quarzmehl enthaltenden Gemenges erwähnt er nichts. Auch D. J. MCSWINEY [3], L. SPRINGER [4], R. SCHMIDT [5] u. a. sind der Ansicht, daß jedenfalls die Rauhschmelze des Gemenges mit Quarzmehl bedeutend schneller gehe als mit Sand; sie weisen jedoch darauf hin, daß die Läuterung eines mit Quarzmehl erschmolzenen Glases große Schwierigkeiten bereite. Bei anderen Autoren findet man dagegen Berichte über das Auftreten von Steinchen bei Anwendung von Quarzmehl. So liest man z. B. bei DRALLE-KEPPELER [6], daß das Quarzmehl mit den üblichen Mischungsmethoden im Gemenge nicht genügend verteilt werde und dadurch zur Bildung kleiner, locker gelagerter, kieselsäurereicher Nester Anlaß gebe. Diese Steinchen lösen sich nur sehr langsam im Glas und verursachen dadurch steinchenähnliche Schmelzfehler. H. HEINRICHS [7] führt an, daß sehr feiner Sand zum Klumpen neige und so Veranlassung zu Steinchen gebe.

Diese Erscheinung der Klümpchenbildung hat J. A. HEDVALL [8] untersucht. Er stellte fest, daß auch bei völlig trockenem Material (das vorliegende Mehl enthielt < 0,5% Feuchtigkeit) infolge elektrostatischer Anziehung der Teilchen Klümpchen gebildet werden. Diese Klümpchen werden auch durch sorgfältigste Durchmischung des Gemenges nicht beseitigt und verursachen so die beobachteten Steinchen.

Um über die Ursache der Steinchenbildung Aufklärung zu bekommen, wurden einige Versuche an einer Glasschmelze folgender Zusammensetzung durchgeführt:

	Gemengesatz:	
$\text{SiO}_2$ 73%	$\text{SiO}_2$ . . . . .	36,5 g
$\text{TiO}_2$ 5%	$\text{TiO}_2$ . . . . .	2,5 g
$\text{Na}_2\text{O}$ 22%	$\text{Na}_2\text{CO}_3$ ..	15,1 g
	$\text{NaNO}_3$ ..	5,5 g
	$\text{Na}_2\text{SO}_4$ . . .	0,5 g

Als Tiegel dienten unglasierte Porzellantiegel. Geschmolzen wurde wieder in einem Platin-Widerstandsofen bei  $1400^\circ$ .

Zunächst wurden Quarzmehlsteinchen und unverschmolzene Sandkörner mikroskopisch untersucht. Letztere wurden aus einem Glase obiger Zusammensetzung, welches nur 20 Minuten bei  $1400^\circ$  geschmolzen worden war, herauspräpariert. Die Quarzmehlsteinchen bestanden aus einem lockeren Gefüge von Cristobalit und Tridymit, ebenso die unverschmolzenen Sandkörner, jedoch war im Gegensatz zu den Mehlsteinchen das Gefüge kompakt. Gelegentlich war folgende Struktur zu erkennen: der äußere Umriß entsprach dem eines Quarzkornes. Das Korn bestand jedoch aus Cristo-

balit, in welchen von der Oberfläche her Tridymit-Kristalle hineingewachsen waren. Offensichtlich hatte sich also der Quarz, wie bekannt, zuerst in Cristobalit umgewandelt, und dieser hatte seinerseits begonnen, in Tridymit überzugehen. Wichtig ist aber außerdem, daß die Quarzmehlsteinchen in ihrem lockeren Gefüge stets erhebliche Mengen Gas festhielten (Bild 1).

In einer weiteren Schmelzreihe mit Quarzmehl bzw. Sand wurde die Schmelzzeit geändert und die pro Volumeneinheit vorhandene Zahl von Steinchen nach dem Ausgießen der Gläser durch Auszählen bestimmt. Die Ergebnisse sind in Bild 2 dargestellt. Bei dem Gemenge mit Mehl schmolz der Hauptteil zwar sehr rasch durch, aber es blieben Quarzmehlklümpchen verschiedener Größe übrig, die äußerst langsam wegschmolzen. Demgegenüber lösten sich die Sandkörner von Anfang bis Ende des Schmelzvorgangs gleichmäßig auf.

Die Ursache für das sehr langsame Schmelzen der Quarzmehlsteinchen dürfte vor allem in deren Gasgehalt zu suchen sein. Einmal schützt das Gas das Steinchen etwas vor dem Angriff der Alkalien, zum anderen bewirkt es ein Aufsteigen der Steinchen an die Oberfläche der Schmelze. Diese ist an

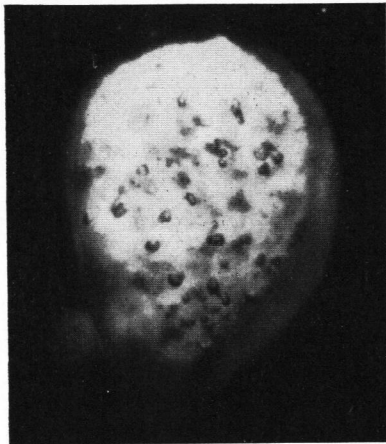


Bild 1. Quarzmehlsteinchen mit Gasblasen. Vergr. 42×.

sich ärmer an Alkali, und außerdem kann der Angriff nur von dem noch in die Schmelze tauchenden Teile des Steinchens aus erfolgen.

Um die Bildung der Quarzmehlsteinchen zu verhindern, mußte vor allem versucht werden, die Klümpchenbildung zu beseitigen. J. A. HEDVALL [8] hat gezeigt, daß ein Feuchtigkeitsgehalt von einigen Prozenten die Neigung zur Klumpenbildung zurückdrängt. Außerdem hat er ebenso wie W. E. S. TURNER und Mitarbeiter [9], H. JEBSEN-MARWEDEL [10] u. a. darauf hingewiesen, daß eine gewisse Feuchtigkeitsmenge auch die Bereitung des Gemenges und das Durchschmelzen erleichtert. Es wurde darum zur Beseitigung der Steinchen folgender Weg versucht: 240 g Gemenge wurden mit 100 ccm Wasser (≈ 40% des Gemengegewichtes) zu einem homogenen Brei angerührt, der langsam unter gelegentlichem Umrühren bis auf einen Rest von < 5% H<sub>2</sub>O getrocknet wurde. Dieses „Gemenge“ war schon nach 15 Minuten steinchenfrei durchgeschmolzen, während ein trockenes Gemenge gleichen Gewichtes noch nach 2 Stunden 2 Steinchen je cm<sup>3</sup> enthielt. Vergleichsweise durchgeführte Sandschmelzen ergaben übrigens keinen derart günstigen Einfluß der Feuchtigkeit: die Schmelzzeit wurde um höchstens 1/4 verkürzt.

Hier machte sich nun also wirklich nur der Einfluß der Korngröße bemerkbar, nachdem der sonst störende Haupteinfluß der Klumpenbildung ausgeschaltet war.

Nachdem so gefunden war, daß durch Wasserzugabe zum Gemenge bei Quarzmehlschmelzen eine erhebliche

Schmelzbeschleunigung erzielt werden kann, wurde eine Reihe von Versuchsschmelzen mit verschiedenen Wasserzusätzen durchgeführt. Es ergab sich, daß bis zu 15% Wasserzusatz zum Gemenge (und nachträgliches Trocknen) die Menge und Größe der Quarzmehlsteinchen gegenüber Schmelzen aus wasserfreiem Gemenge nicht nennenswert verminderte. Bei Zugabe von 20% oder mehr Wasser schmolz dagegen das Gemenge in 15 Minuten steinchenfrei durch. Dies liegt daran, daß die rasch einschmelzenden Gemenge mit 20% und mehr Wasser einen homogenen Brei bildeten, während die wasserärmeren Gemenge eine krümelige Masse darstellten.

Schließlich wurde noch versucht, mit weniger als 20% Wasser auszukommen, indem das Quarzmehl für sich angefeuchtet wurde. 15% des Gemengegewichtes an Wasser wurden mit dem Quarzmehl zu einem Brei verrührt und dann die übrigen Gemengebestandteile trocken zugegeben. Es ergab sich wieder ein krümeliges Gemenge, welches nicht besser einschmolz als ein trocken gemischtes. In einem zweiten Versuch wurde das Quarzmehl mit 15% sodagesättigtem Wasser angerührt. Dabei verbesserte sich das Einschmelzen deutlich, jedoch wurde keine völlig steinchenfreie Schmelze erzielt.

Zusammenfassend ist zu sagen, daß man die Bildung von Quarzmehlklümpchen bzw. Quarzmehlsteinchen in Glasschmelzen verhindern kann, wenn man das Gemenge mit Wasser zu einem homogenen Brei anrührt, wieder eintrocknet und dann einlegt. Das Einschmelzen eines derartigen Gemenges geht unter sonst gleichen Bedingungen bei dem hier

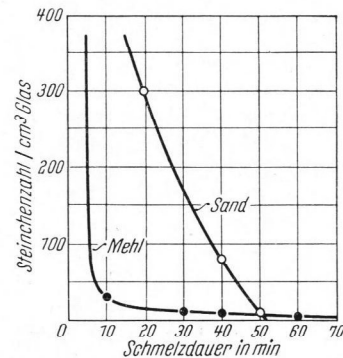


Bild 2. Zahl der unverschmolzenen Teilchen je ccm Glas in Abhängigkeit von der Schmelzdauer.

untersuchten Glas etwa viermal so schnell wie das eines Gemenges mit Sand, während ein Glas aus trockenem Gemenge mit Quarzmehl auch nach der 10fachen Schmelzzeit noch Unverschmolzenes enthält.

In früheren Jahren, gelegentlich der Durchführung von Modellwannenversuchen [11] wurde so verfahren, daß das Gemenge mit heißem Wasser zum Brei angerührt, sofort auf eine Platte ausgegossen und in Briketts zerschnitten wurde. Beim Abkühlen erstarrten die Kuchen in wenigen Minuten zu handlichen und harten Briketts, die nach kurzem Antrocknen in die Wanne eingelegt wurden. Man vermeidet so auch jegliche Verstaubung.

Die Ursache für diese Schmelzbeschleunigung ist vor allem, daß das Wasser die Quarzmehlklümpchen restlos zerteilt, außerdem die vorhandenen Alkalisalze auflöst und die entstandene Lösung jedes einzelne Quarzmehlteilchen umspült, wodurch deren späterer Aufschluß in der Schmelze vorbereitet und erleichtert wird; die große Oberfläche und dementsprechende Reaktionsfähigkeit kommt aber erst durch reichlichen Wasserzusatz voll zur Geltung.

Abschließend sei noch erwähnt, daß das beschriebene Verfahren bereits mehrfach benutzt wurde, um im Laboratorium schwerschmelzende Hartglasgemenge bei relativ niedriger Temperatur durchzuschmelzen. Die so erschmolzenen Gläser waren recht gleichmäßig bzw. homogen.

## Schrifttum.

- [1] JEBSEN-MARWEDEL, H.: Glastechnische Fabrikationsfehler. Berlin: Springer 1936, S. 102.
- [2] BERGER, E.: Soll der Glasschmelzsand feucht oder getrocknet verwendet werden? Glastechn. Ber. **12** (1934) S. 361–366.
- [3] MCSWINEY, D. J.: The effect of sand grain size on the rate of melting and refining of soda-lime glass. Glass Industr. **6** (1925) S. 211–215.
- [4] SPRINGER, L.: Erfahrungen und Untersuchungen über die Schmelzbarkeit verschiedenkörniger Glassande. **71** (1938) S. 477–479. [Ref. Glastechn. Ber. **16** (1938) S. 401.]
- [5] SCHMIDT, R.: Einfluß der Rohstoffkorngröße auf Einschmelzgeschwindigkeit und Läuterung. Sprechsaal **83** (1950) S. 21–23. [Ref. Glastechn. Ber. **23** (1950) S. 318.]  
SCHMIDT, R.: Die Rohstoffe zur Glaserzeugung. Leipzig: Akadem. Verl.-Anst. 1943.
- [6] DRALLE, R. und KEPPELER, G.: Die Glasfabrikation. Bd. 1. München: Oldenbourg 1926, S. 154.
- [7] HEINRICHS, H.: Schmelzsande der deutschen Glasindustrie. Glastechn. Ber. **5** (1927) S. 49–57.
- [8] HEDVALL, J. A.: Über einige neue Ergebnisse von glastechnischem Interesse. Glastechn. Ber. **22** (1948/49) S. 201 bis 205, hier S. 202.
- [9] TURNER, W. E. S.: Der Einfluß der Feuchtigkeit bei den Vorgängen der Glasherstellung (Vortrag). Glastechn. Ber. **5** (1927/28) S. 57–64; s. a. diesbezügl. Arbeiten in J. Soc. Glass Technol. **10** (1926).
- [10] JEBSEN-MARWEDEL, H.: Schmelzen und Formgebung des Glases. Leipzig: Akadem. Verl.-Anst. 1929, S. 71.
- [11] DIETZEL, A.: Die Prüfung von Wannensteinen gegen den Angriff schmelzender Gläser in der Modellwanne. Sprechsaal **64** (1931) S. 828–832, 846–851. [Ref. Glastechn. Ber. **10** (1932) S. 506.] (24025)

DK 666.115.2:536.421.2:532.13:532.612.3

### Oberflächenspannung überwindet die Viskosität: Der „Mobilpunkt“ als aussichtsreiche Materialkonstante des Glases.

(Vorläufige Mitteilung.)

VON HANS JEBSEN-MARWEDEL, Gelsenkirchen.

(Eingegangen am 26. April 1954.)

Wenn man einen Glasstab durchbricht, besteht die beiderseitige Bruchfläche mehr oder weniger aus scharfkantigen Profilen eines Zylinders. Wenn man beide Enden in eine Flamme hält und erwärmt, gelangt die Temperatur auf einen Punkt, wo das scharfkantige Profil beginnt, rundlich zu verfließen. Nach genügend langer Dauer rundet sich das Zylinderende zu einem halbkugeligen Körper ab. Das geschieht infolge wirksam werdender Oberflächenspannung.

Wenn man diesen Vorgang einer näheren Betrachtung unterwirft, so ist er zwar nichts Neues, aber doch wohl etwas so Typisches für das Glas als hochzähe Flüssigkeit, daß man sich unwillkürlich die Frage vorlegt, warum man ihm bisher keine grundsätzliche Bedeutung als Kontrollpunkt beimessen hat.

Man bedenke: Irgendwo auf der Skala steigender Temperatur kommt man zu einem Punkt, bis zu welchem die Oberflächenspannung, also eine dem Glase innewohnende physikalische Kraft, vom starren Zustand des Glases her dazu verurteilt war, wirkungslos zu bleiben. Von jetzt ab beginnt sie, die demselben Glase innewohnende Viskosität (einen als Bremse wirkenden Zustand) zu überwinden und eine Fließbewegung in Gang zu setzen. (Das Glas beginnt sozusagen, sich daran zu „erinnern“, daß es eine Flüssigkeit ist, und dies gewissermaßen in die Tat umzusetzen.)

Wenn es der Oberflächenspannung gelingt, die innere Reibung des Glases in der Nähe einsetzender Deformierbarkeit zu überwinden, bedeutet dies nicht weniger, als daß die Kraft, die sie repräsentiert, bei höheren Temperaturen erst recht ihr Wesen treibt und sich durchzusetzen vermag. Der  $\gamma$ -Wert nimmt mit je 100° C um etwa 4 dyn ab, die Viskosität dagegen um Größenordnungen. Um wieviel eher muß also die Oberflächenspannung bei Vorgängen in der Schmelze die Rolle spielen, die ihr bereits nachgewiesen wurde<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> JEBSEN-MARWEDEL, H.: Grenzflächenkräfte als Prinzip des Schlierenschwundes in flüssigen Gläsern (Mikrostudie I an systematischen Miniaturgeschmelzen). Glastechn. Ber. **21** (1943) Nr. 3, S. 57–66. — JEBSEN-MARWEDEL, H.: Einblick in den Mechanismus des Einschmelzens von Gläsern. Kapillarität als treibende Kraft (Mikrostudie II an systematischen Miniaturgeschmelzen). Glastechn. Ber. **22** (1948/49) Nr. 1/2, S. 4–11.

Die Oberflächenspannung ist eine ständig vorhandene Kraft, auch dann, wenn sie zunächst nichts gegen die Zähflüssigkeit des unterkühlten Zustandes auszurichten vermag. In dem Augenblick aber, wo diese Hemmung fällt, manifestiert sie sich durch eine substantielle Bewegung, ein Fließen, ein „Mobilisieren“ der Moleküle ohne mechanische Einwirkung von außen. Dieser Punkt muß für alle Geschehnisse im Bereich einer plastischen Formveränderung (also auch industrieller Formgebung) von geradezu kennzeichnender Bedeutung sein. Da die Oberflächenspannung nicht bei allen Gläsern gleich ist, fällt er nicht zusammen mit einem Punkt einsetzender Deformation unter beliebigen anderen definierten Kräfteeinwirkungen. Er sei wegen der allein auf der Veranlagung des Glases selbst beruhenden Beweglichkeit (Mobilisierung) der Moleküle als „Mobilpunkt“ bezeichnet.

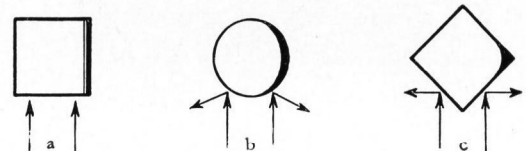


Bild 1. Probekörper aus Glas im Strahlengang (Draufsicht):

- a) kubisch oder prismatisch, flache Seite dem Licht zugekehrt; unzuweckmäßig,  
b) zylindrisch; seitlich der Achse Totalreflexion, in der Achse Lichtdurchfall; unerwünscht,  
c) kubisch oder prismatisch, Kante dem Licht zugekehrt, Ablenkung des Lichtes durch Reflexion. Passage des Lichtes allein an der sich abrundenden Ecke.

Keine der bisher bekannten Methoden erlaubte es, seiner experimentell habhaft zu werden. Dies ist jetzt grundsätzlich möglich durch eine Anwendung von Blenden, die mit dem Umriß des Prüfkörpers kongruent verlaufen als Hilfseinrichtung am horizontalen Erhitzungsmikroskop, Bauart Leitz.

Folgende Überlegungen führen zu einem vorläufigen Ziel. Es mußte möglich gemacht werden, den Punkt eben einsetzender Abrundung einer Kante oder einer exponierten Ecke im Gesichtsfeld des Mikroskops sichtbar zu machen. Die Erhitzung muß in dem Sinne durch eine definierte Aufheizmethode erfolgen (Programmregler), daß die Temperatursteigerung in der Zeiteinheit ständig gleich langsam bleibt (2–5°/Min.). Die leiseste Abrundung wird sichtbar, wenn es gelingt, das Gesichtsfeld dunkel zu halten und den durch die verringerte Oberfläche des Prüfkörpers frei werdenden Querschnitt einem Lichtstrahl zur Verfügung zu stellen, der sich auf einen Filmstreifen registriert. Ein prismatischer Körper (Bild 1a), der dem Licht einerseits, dem Beschauer andererseits eine flache Seite zugehrt und dem Licht Durchgang gibt, kommt nicht in Betracht, weil die Passage an der ab-