

Bild 7. Erosionsrillen an einer durch die Gegenwart aufsteigender Gasblasen korrodierten Eisenkugel aus einer Tafelglaswanne.

a) Seitenansicht; b) Aufsicht.

däns in der Schmelze bewirkt (im vorliegenden Fall bis zu etwa 1,0% nahe der Elektrodenunterseite) und in Gegenwart von Gasblasen eine Grenzflächenkonvektion angefacht wird, die zu ähnlichen „Lochfraß“-Erosionen führt, wie sie an Modellsubstanzen und feuerfesten Steinen auftreten [1].

3. Erosionsrillen an einem kugelförmigen Eisenkörper

Auf Grund der beiden vorangegangenen Abschnitte läßt sich die Entstehungsgeschichte eines sehr seltsamen und zugleich formschönen Exemplares nicht nur zwanglos erklären, sondern wird auch glaubhaft erscheinen. Es handelt sich um den in Bild 7 dargestellten eisernen Gegenstand, der nach dem Ablassen einer Tafelglaswanne auf deren Boden vorgefunden wurde. Die weitere Vorgeschichte ist völlig unbekannt. Vermutlich war dieser Eisenkörper ursprünglich eine Kugel, die auf ungeklärte Weise in die Glaswanne kam und durch aufsteigende und zugleich an ihm haftende Gasblasen korrodiert wurde. Zunächst möchte man ernste Zweifel hegen, daß ein solch beinahe „künstlerisches“ Gebilde durch den Zufall und die Statistik der Korrosion entstanden sein soll. Nach Abschnitt 1. und 2. ist es aber durchaus denkbar, daß jede Erosionsrinne durch zahlreiche

Gasblasen gebildet wurde, die nach der in Bild 3a dargestellten Weise aufgestiegen sind und nach Art der Korrosion der Molybdänelektroden an der Kugeloberfläche korrodierten. Im Gegensatz zu den Metallablagerungen in Abschnitt 1. war die Eisenkugel bei der herrschenden Wannentemperatur nicht flüssig und weist demzufolge auch keine Löcher an denjenigen Stellen auf, an denen beim Erkalten der Schmelze gerade Gasblasen gesessen haben.

Am Modell Kochsalzkristall/Aceton-Wasserlösung läßt sich zeigen, daß eine Luftblase sich an der senkrechten Wand des Kristalles nicht ablöst, sondern sich unter Hinterlassung einer Erosionsrinne ebenfalls nach den in [1] beschriebenen Gesetzmäßigkeiten „nach oben bohrt“. Auch an senkrechten Wänden feuerfester Steine wurden solche Erosionsrillen beobachtet [3]. Beide Aussagen stützen die hier dargelegten Vorstellungen zusätzlich.

Für die freundliche Überlassung der drei Probenstücke aus der Praxis und für anregende Diskussionen dankt der Autor sehr herzlich den Herren Priv.-Doz. Dr. W. TRIER (Probe 1), Dr. H. TOBER (Probe 2) und Prof. Dr. H. JEBSEN-MARWEDEL (Probe 3). „Neugierigen“ Lesern sei gesagt, daß die kunstvolle Eisenkugel heute als Knauf einer Gartenglocke am Starnberger See gute Dienste tut.

4. Schrifttum

[1] BRÜCKNER, R.: Die zu Erosionen an Modellsubstanzen und feuerfesten Stoffen führenden Grundmechanismen der Grenzflächenkonvektion. Glastechn. Ber. 40 (1967) H. 12. (Dort weitere Literaturhinweise.)

[2] WOLF, K. L.: Physik und Chemie der Grenzflächen. Bd. I.: Die Phänomene im allgemeinen. Berlin, Göttingen,

Heidelberg: Springer 1957. [Ref. Glastechn. Ber. 31 (1958) S. 215.]

[3] RIEDEL, L. und PETERMÖLLER, H.: Entglasungen, Steichen und Knoten. In: JEBSEN-MARWEDEL, H.: Glastechnische Fabrikationsfehler. 2. Aufl. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer 1959. S. 248. [Ref. Glastechn. Ber. 32 (1959) S. 262.] (46381)

DK 620.193.43:620.193.1:541.124:666.76:532.528.2:666.1.031.13:532.613.2

Physikalische und chemische Reaktionen, die in Glaswannen zur Ausbildung von Spülfugen und zum Lochfraß führen. Teil II*)

Von JOHANNES LÖFFLER, Witten (Ruhr)

(Mitteilung aus dem Chemischen Labor der Deutschen Tafelglas AG, Witten (Ruhr))

(Eingegangen am 7. August 1967)

Es wird beschrieben, wie an kapillaren Spalten, die durch in die Glasschmelze eingebrachte Metalle erzeugt werden, durch besondere Benetzung und dadurch erhöhte Diffusion des korrodierenden Alkalis Erscheinungen hervorgerufen werden, die denen an der Spülfuge und beim Lochfraß gleichen. Bei kleineren Silberkugeln, die sich unter einer Glasschmelze befinden, wird eine hüpfende Bewegung vermutet.

Im ersten Teil dieser Arbeit [1] und in einer früheren Arbeit des Autors [2] war beschrieben worden, wie die chemische Reaktion zwischen Normalglas als alkalibringendem Agens und tonerdehaltiger feuerfester

Masse zu Alkalialumosilicat und alkaliverarmtem Glas durch die Eigenarten der Benetzung und der Grenzflächenspannungen gegen Luft (Oberflächen-spannung)

*) Teil I. Glastechn. Ber. 38 (1965) S. 398–405.

an der Spülfuge und beim Lochfraß mit vielfach stärkerem Effekt abläuft als bei normalem Kontakt zwischen beiden Reaktionspartnern. Die Gründe für diese Steigerung des Reaktionsablaufs liegen darin, daß 1. die Diffusion des Alkalis durch die infolge der Benetzungseigenarten dünne Schicht der Reaktionsprodukte leichter vor sich geht, als wenn diese eine normale Dicke haben, 2. das alkaliverarmte Glas infolge der durch die Alkaliabgabe vergrößerten Oberflächenspannung fortlaufend entfernt, das Normalglas ebenso fortlaufend erneuert wird und 3. bei diesem Vorgang der Entfernung des alkaliverarmten Glases stets ein merklicher Teil der Alkalialumosilicatschicht mitgenommen wird. Dieser Vorgang der stetigen Erneuerung der alkaliegebenden Normalglasschicht war in Teil I [1] bildhaft als „Alkalipumpe“ bezeichnet worden.

Hier soll nun beschrieben werden, wie auch in anderen Fällen, in denen die Reaktionsprodukte „alkaliverarmtes Glas“ und „Alkalialumosilicatglas“ durch äußeren Zwang dünner als normal gehalten werden und demgemäß die Diffusion des vom Normalglas abgegebenen Alkalis durch sie hindurch erleichtert wird, ähnliche Erscheinungen hervorgerufen werden können, sofern nur die Benetzungsvorgänge für eine stetige Erneuerung des Normalglases sorgen.

In Teil I dieser Arbeit [1] war ein Bild gezeigt worden, auf dem neben der Wirkung der Spülfuge noch eine zweite beobachtet werden kann. Auf Bild 17 in Teil I [1] ist ein in Glas eingeschmolzener Stab aus Monofrax zu sehen, das Ganze eingebettet in Immersion, so daß das Glas kaum mehr sichtbar ist. Dieser Stab war zufällig so in die heiße Glasschmelze eingebettet worden, daß er mit seiner linken oberen Ecke ein wenig daraus hervor in die Luft ragte, daß aber seine rechte Ecke sich gerade etwas über dem Niveau der Glasschmelze befand, der Glasmeniskus also in den Spalt zwischen Monofrax und Platin hochgezogen wurde. Nach dem Versuch, 4 Tage bei 1350 °C, war die linke Ecke durch die Spülfuge restlos abgefressen. Aber es war noch eine zweite Stelle vermehrter Korrosion vorhanden: An der rechten oberen Ecke, wo der Monofrax-Stab an den begrenzenden Platinspiegel angelehnt war, ist er ebenfalls merklich korrodiert. Bild 1 zeigt den eingeschmolzenen Monofrax-Stab noch einmal, und in Bild 2 ist schematisch dargestellt, wie der Stab unmittelbar nach dem Einsetzen ausgesehen haben muß.

Es stellt sich nun die Frage, wie die stärkere Korrosion am rechten Stabende entstanden ist. Das

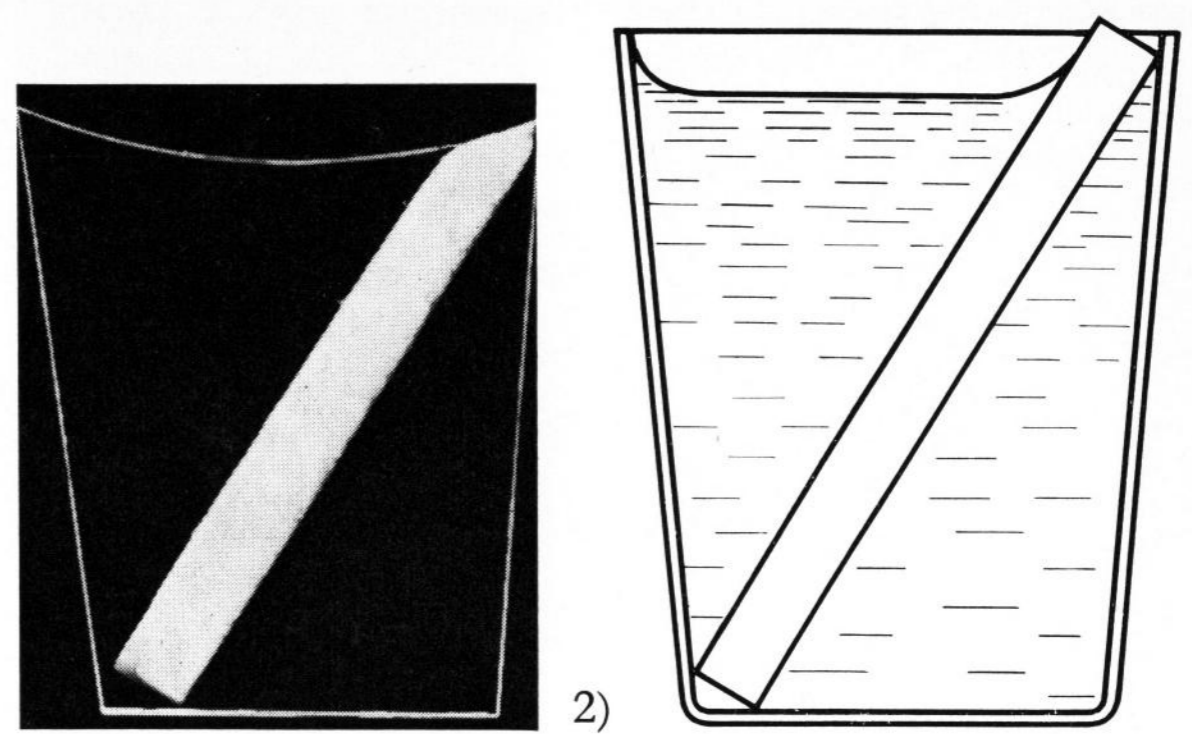


Bild 1. Monofrax-Stab in der Glasschmelze. 4 Tage bei 1350 °C.

Bild 2. Schematische Darstellung zu Bild 1.

Platin des Tiegels wird von der Normalschmelze stärker benetzt als von den Reaktionsprodukten. Die Zusammensetzung dieser Reaktionsprodukte ist im Augenblick nicht genau bekannt. Deshalb wurde eine Schliere, wie sie bei der Korrosion dieses Stoffes entsteht, experimentell erzeugt und für die Prüfung angewandt. In Bild 3 ist zu sehen, wie die Normalglasschmelze diese Monofrax-Schliere von beiden Seiten her vom Platin (auf dem Bild unten) verdrängt, Bild 4 zeigt, wie das alkaliverarmte Glas auf Platin (auf dem Bild ebenfalls unten) vom Normalglas auf beiden Seiten unterwandert wird. In Bild 5 ist vergrößert und etwas übertrieben dargestellt, wie auf Grund der Messungen der Benetzung die rechte obere Ecke des Bildes 2 im Schnitt nach einiger Zeit der Korrosion ausgesehen haben muß (unter Weglassung der durch die Spülfuge hervorgerufenen Veränderungen). Der mechanische Druck des angelehnten Stabes erzeugt einen Spalt, dessen Eigenschaften und Wirkung aber durch die verschiedenen Benetzungsvorgänge bestimmt werden. Die Alkalialumosilicat- und die alkaliverarmte Schicht können sich nicht an den Platintiegel anlehnen, weil er von dem Normalglas stärker benetzt wird. Da aber das Normalglas dauernd Alkali an die vom Monofrax in Lösung gehende Tonerde abgeben muß und außerdem die Diffusion des Alkalis durch die an dieser Stelle infolge des mechanischen Druckes und der besonderen Benetzung dünne Schicht der Reaktionsprodukte erleichtert wird, entsteht hier eine Art zweiter Spülfuge als Folge eines kapillaren Spaltes zwischen Platin und Monofrax-Stab.

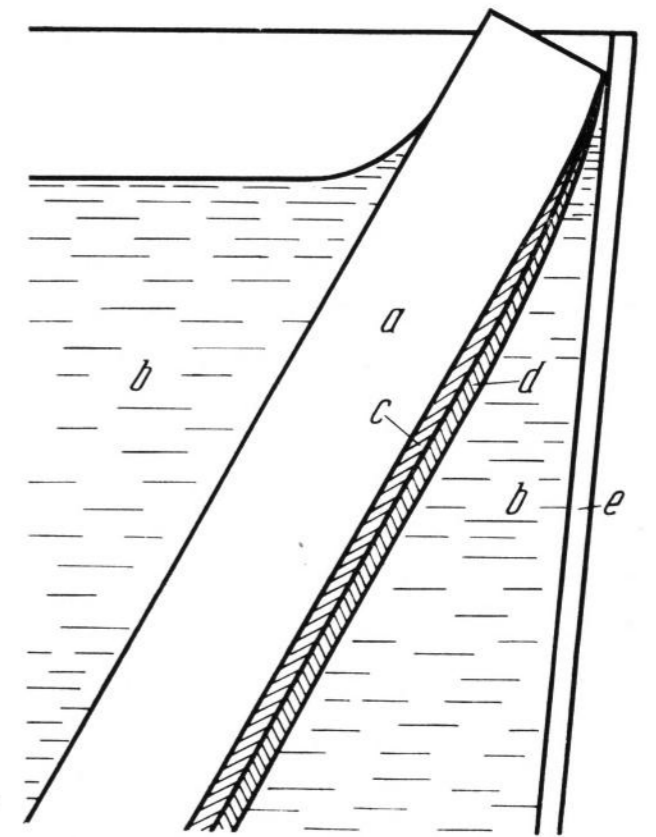
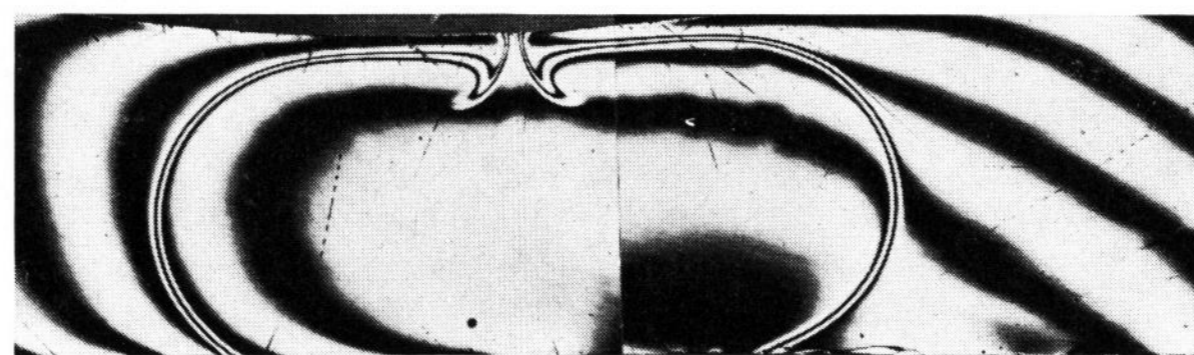


Bild 3. Monofrax-Schliere auf Platin bei 1250 °C.
(Rechts und links Normalglas.)

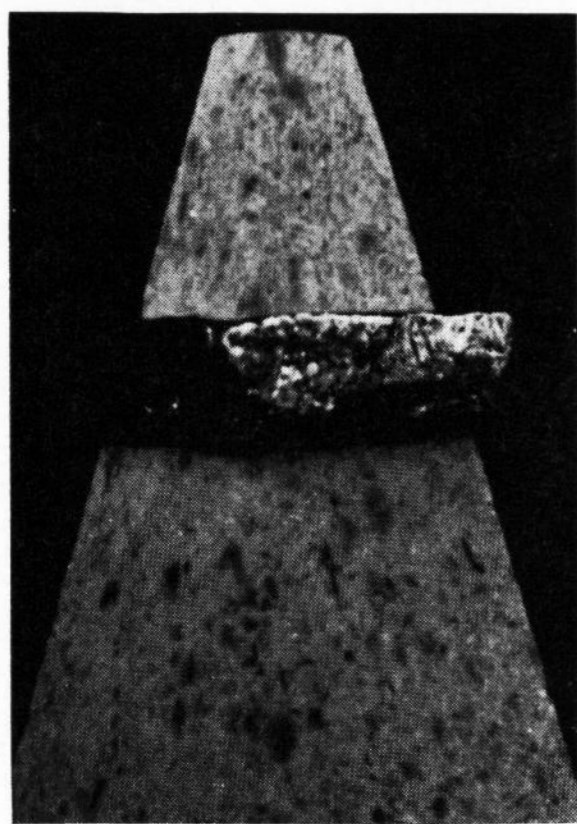
Bild 4. Alkaliverarmtes Glas auf Platin bei 1200 °C
(Rechts und links Normalglas.)

Bild 5. Schematische Darstellung zu Bild 1.

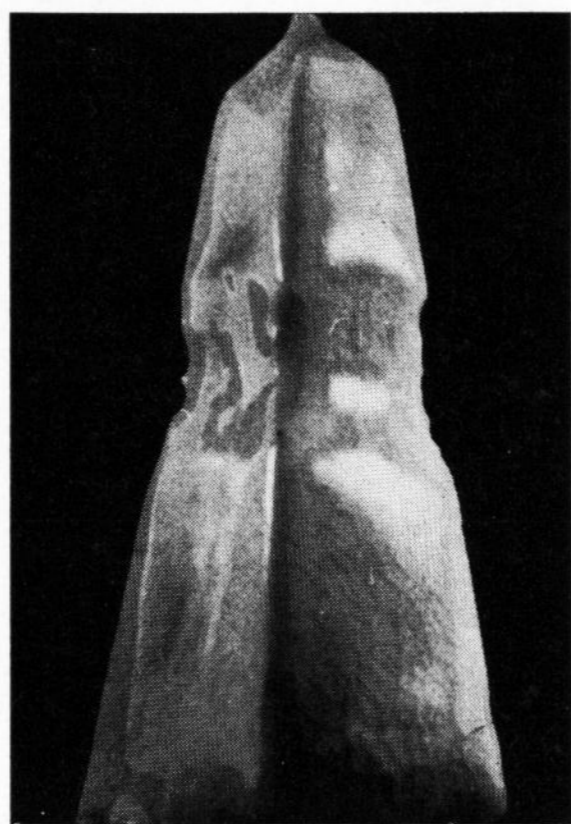
a) Monofrax-Stab, b) Normalglasschmelze, c) Alkalialumosilicatschicht, d) alkaliverarmte Schicht und e) Tiegelwand.

3)

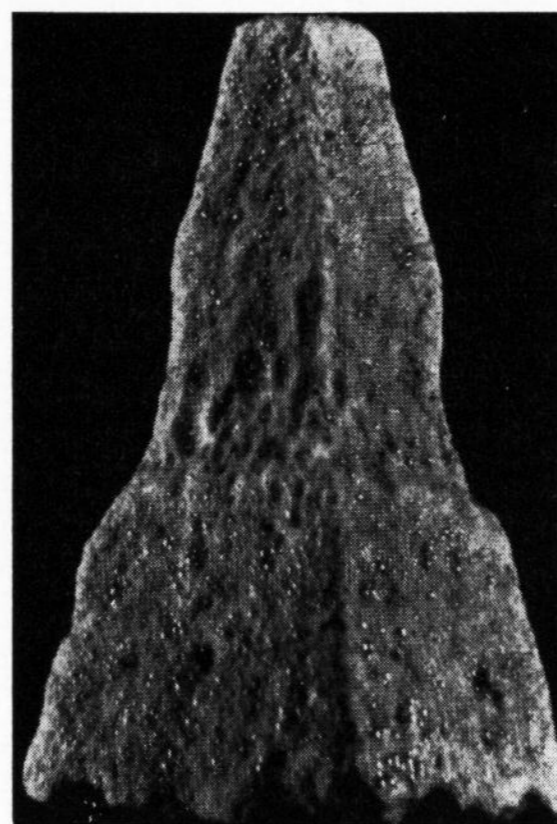
5)



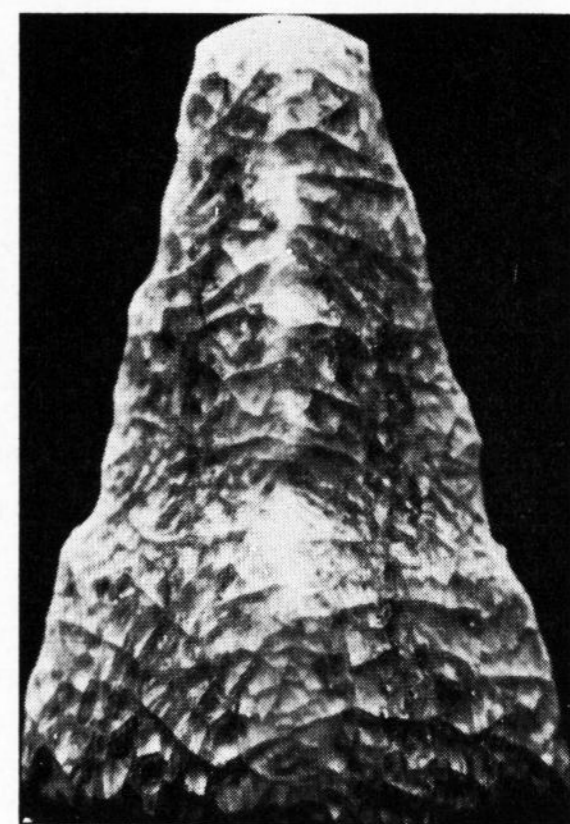
6)



7)



8)



9)

Bild 6. Schamotte-Pyramide mit Platinring vor dem Einsetzen in die Glasschmelze.

Bild 7. Monofrax-Pyramide, 3 Tage nach dem Einsetzen in die Glasschmelze bei 1350 °C mit eng anliegendem Platinring. (Schmelze und Platinring entfernt.)

Bild 8. Schamotte-Pyramide, 2 Tage nach dem Einsetzen in die Glasschmelze bei 1350 °C mit eng anliegendem Platinring. (Schmelze und Platinring entfernt.)

Bild 9. Schamotte-Pyramide. 2 Tage nach dem Einsetzen in die Glasschmelze bei 1350 °C mit einem an nur einer Schneide anstoßenden Platinring. (Schmelze und Platinring entfernt.)

Man kann solche kapillaren Spalte zwischen Platin und tonerdehaltigen feuerfesten Stoffen auch auf andere Weise erzeugen, beispielsweise wenn man auf eine Pyramide aus dem feuerfesten Stoff einen einigermaßen aufpassenden Platinring auflegt, wie in Bild 6 dargestellt ist, und dann für längere Zeit unter Glasschmelze hält. In Bild 7 ist zu sehen, wie eine mit einem solchen Ring versehene Monofrax-Pyramide nach dreitägiger Exposition bei 1350 °C und nach dem Herausnehmen aus der Glasschmelze und Abstreifen des Ringes aussieht. Der Ring ist infolge der unter ihm verstärkten Korrosion immer weiter in die Tiefe gerutscht und hat bei dieser Bewegung den verstärkten Angriff gewissermaßen mitgenommen. Dasselbe läßt sich natürlich auch mit Schamotte durchführen. Wenn man jedoch den Platinring so formt, daß er nur mit einer Schneide an die Pyramide aus feuerfestem Material anstößt, dann bildet sich nur ein unendlich kleiner kapillarer Spalt und infolgedessen fast keine bevorzugte Korrosion. Im Experiment ist das nicht ganz gelungen, weil sich die Schneide etwas umgebogen hatte: In den Bildern

8 und 9 sind zwei Schamotte-Pyramiden (behandelt, wie oben geschildert) dargestellt, von denen die eine mit einem überall anliegenden, die andere mit dem nur mit einer Schneide berührenden Platinring 2 Tage bei 1300 °C unter Glasschmelze gestanden hatte. Der Angriff war in einem Falle stark, im anderen gerade eben merklich.

Ähnlich liegen die Verhältnisse bei dem von SENDT [3] beschriebenen Fall, daß sich eine Silberschmelze in einem Tiegel aus tonerdehaltigem Material unter einer Glasschmelze befand. Dort wo Glasschmelze und Silberschmelze zusammenstießen, hatte sich an dem tonerdehaltigen Material des Tiegels eine Anfressung gebildet, die wie eine unter Niveau liegende zweite Spülfuge aussah.

Auch in diesem Fall wird das Metall von der Normalglasschmelze stärker benetzt als von den Reaktionsprodukten zwischen Glas und feuerfestem Stoff. Bild 10 zeigt ein Silberkorn, auf dem sich eine „Schamotte-Reaktionsschicht“ in Benetzungskonkurrenz mit dem Normalglas befand. Das Normalglas unterfährt von beiden Seiten die Reaktionsschicht. Bild 11 zeigt das-

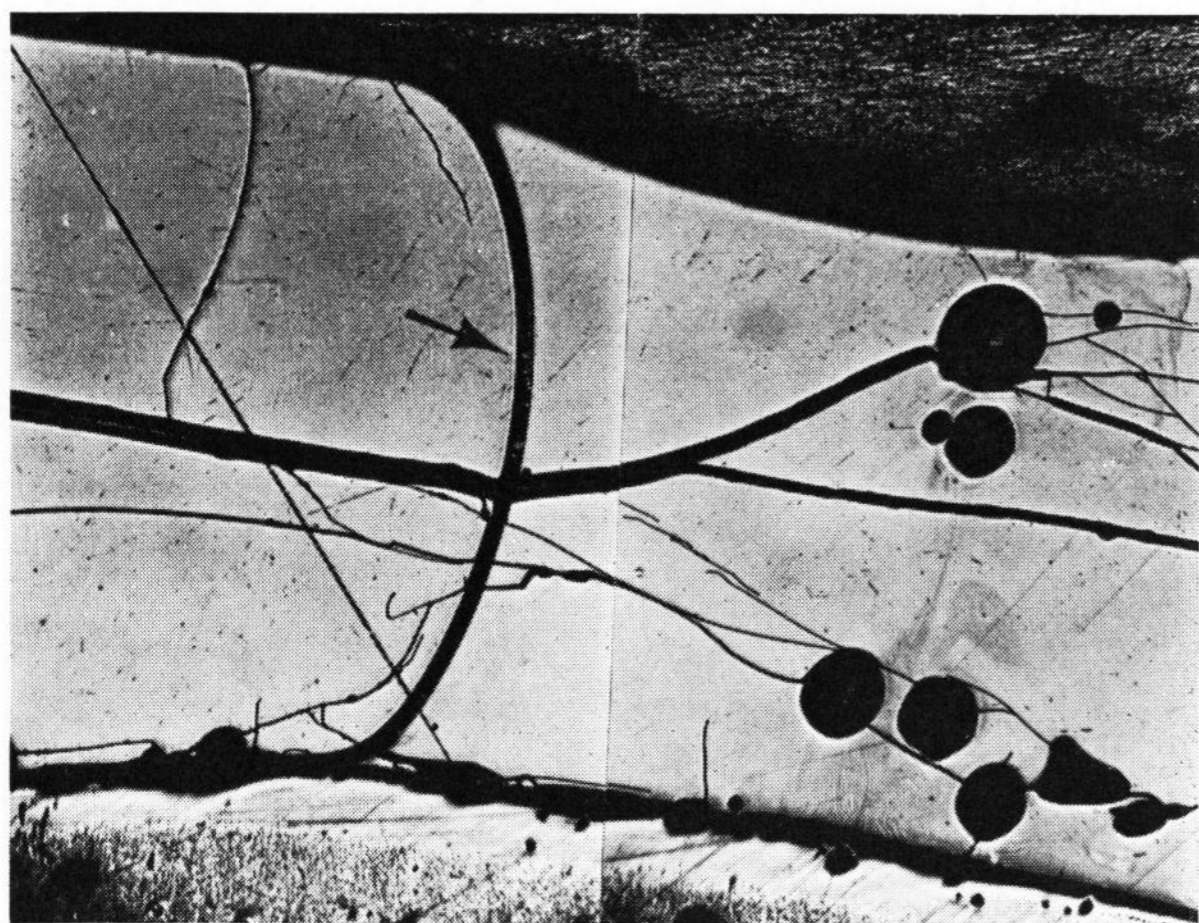


Bild 10. Schamottereaktionsschicht auf einem Silberkorn zwischen Normalglas bei 1250 °C.

(Grenzlinie ist mit einem Pfeil gekennzeichnet. Risse und Blasen nicht beachten!)

(Normalglas rechts, Silberschmelze unten.)

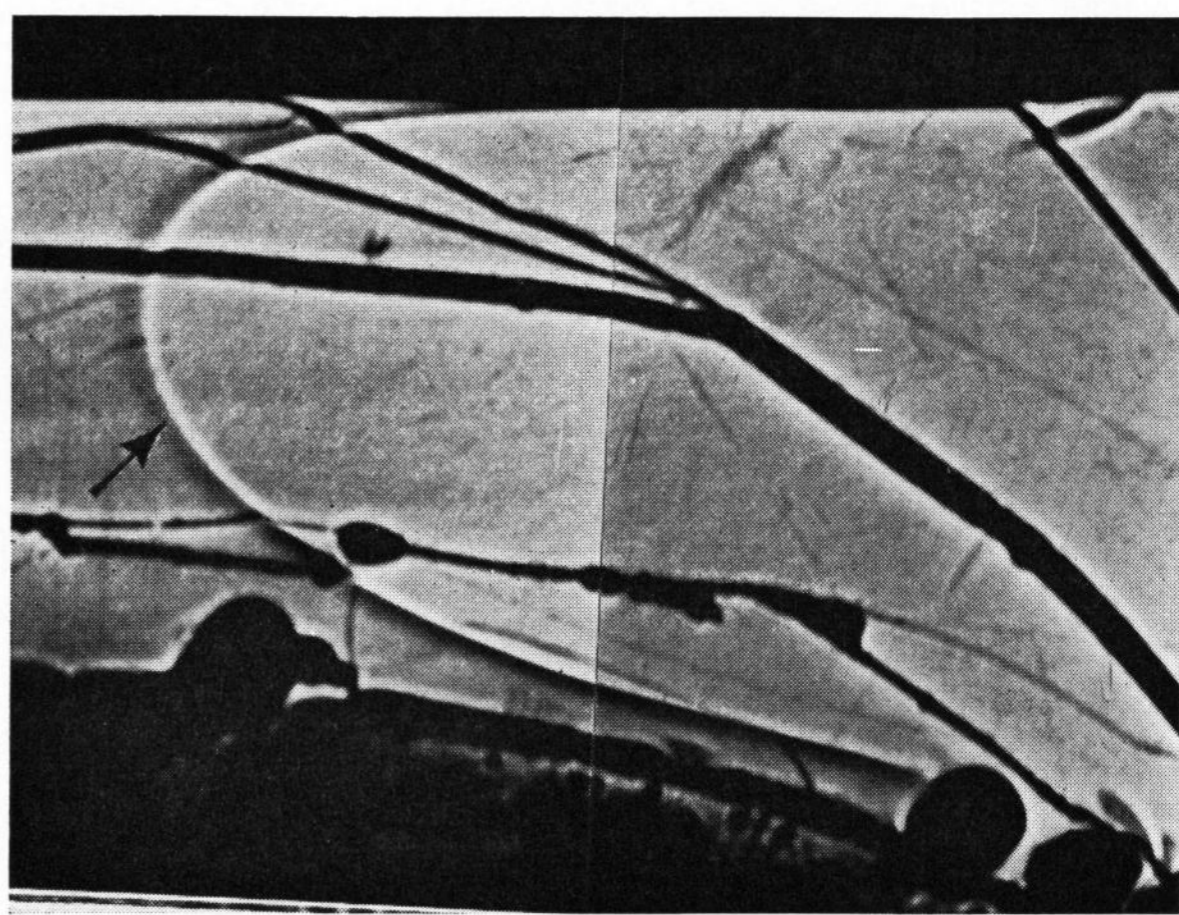


Bild 11. Alkaliverarmtes Glas auf Silber zwischen Normalglas bei 1250 °C.

(Grenzlinie ist mit einem Pfeil gekennzeichnet, Risse und Blasen nicht beachten!)

(Normalglas links, Silberschmelze unten.)

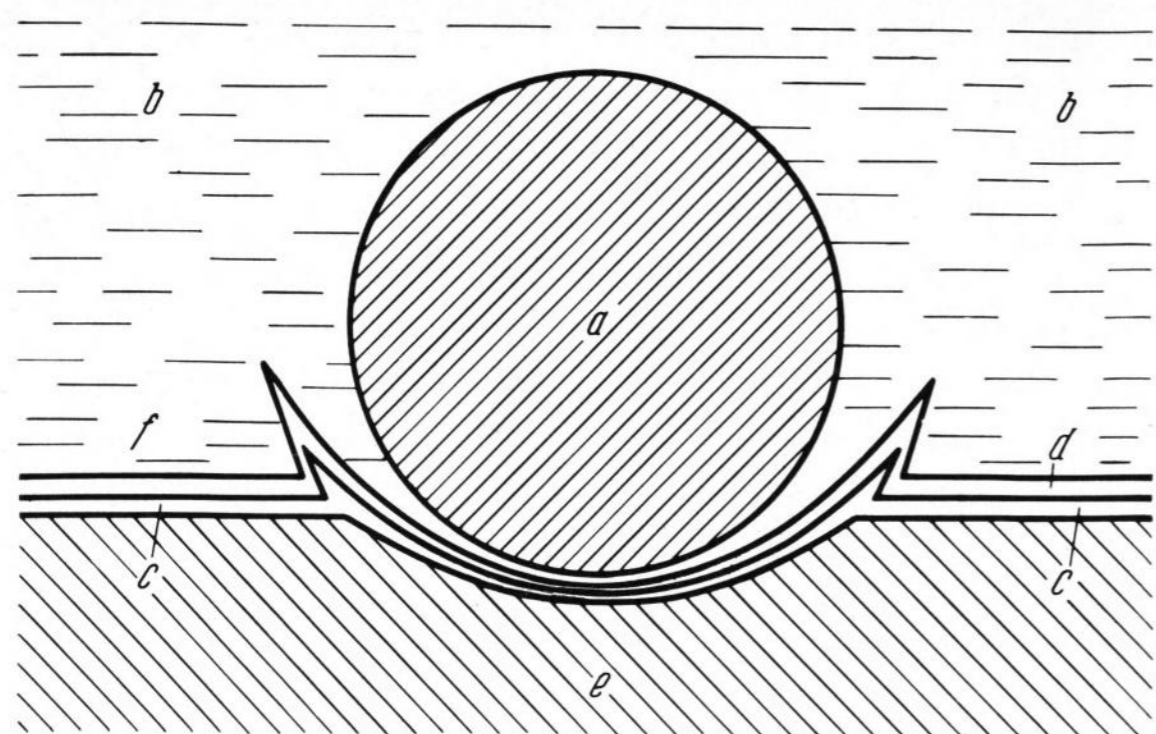


Bild 12. Schematische Darstellung der Benetzung einer Silberkugel in einer Glasschmelze im Schamottetiegel nach kurzer Reaktionszeit.

a) Silberkorn, b) Normalglasschmelze, c) Alkalialumosilicatschicht und d) alkaliverarmte Schicht und Schamotte.

selbe mit einem an Na_2O verarmten Glas (durch Abgabe an das feuerfeste Material). Auch hier wird das Silber vom Normalglas stärker benetzt als vom anderen Partner. Es entsteht also auch hier ein kapillarer Spalt, in dem die Reaktionsprodukte Alkalialumosilicat und alkaliverarmtes Glas weniger beständig sind als das Normalglas. Auch hier wird die Diffusion durch die fortdauernde Erneuerung des Normalglases und die Entfernung des alkaliverarmten Glases, das wiederum die Alumosilicatschicht mitnimmt, vorangetrieben, wobei wiederum der hydrostatische Druck der schweren Silberschmelze für die Verengung des Spaltes sorgt.

In Bild 12 ist schematisch dargestellt, wie ein solches Silberkorn unter der Glasschmelze nach sehr kurzer Reaktionszeit ausgesehen haben muß. Das Silber wird von der Normalglasschmelze in seiner Gesamtheit stärker benetzt als von den Reaktionsprodukten Alkalialumosilicat und alkaliverarmtes Glas. Diese beiden sind also in dem kapillaren Spalt unbeständig und werden nach der Seite ausgestoßen. Die auf den Bildern 13 bis 15 zu beobachtende Neigung der Reaktionsprodukte, an den Seiten nach oben zu wandern, ist hier eben angedeutet, obwohl nicht bekannt ist, ob sie in diesem Stadium schon vorhanden war.

In Bild 13 ist zu sehen, wie die Reaktionsprodukte der dabei sich abspielenden chemischen Vorgänge im Experiment zusammengesetzt und örtlich aufgebaut sind. Eine Silberkugel wurde 2 Tage in einem Tiegel aus Schamotte bei 1250°C gehalten, danach abgekühlt, es wurde in der Mitte vertikal durch das Silberkorn geschnitten; die Schnittfläche wurde geschliffen, poliert, mit Borflußsäure-Salzsäure geätzt und unter dem Interferenzmikroskop fotografiert. Alle Ätzberge werden durch Auslenkungen nach oben, alle Täler durch solche nach unten angezeigt. Die Silberkugel hat sich bereits merklich in die Schamotte (auf dem Bild unten) eingefressen. Auf dem linken Drittel des Bildes und ganz rechts im Bild ist der Angriff des Normalglases (oben, mit horizontalen Interferenzstreifen) auf die Schamotte (unten) normal. Man sieht zwischen dem Normalglas und der Schamotte eine dicke Schicht Alkalialumosilicat und darüber, nur an einer geringen Krümmung der Interferenzstreifen erkennbar, die alkaliverarmte Schicht. Unter dem Silberkorn dagegen befindet sich nur eine kaum sichtbare Schicht Alkalialumosilicat (zu erkennen an der Umkehr der Interferenzstreifen nach unten kurz

vor der Schamotte). Der Kieselsäuregehalt des die Kugel einbettenden Glases nimmt nach außen stark zu, d. h. dort hat es einen Teil seines Alkalis abgegeben. Auch über der Silberkugel befindet sich Glas mit etwas erhöhtem SiO_2 -Gehalt aber uneinheitlicher Zusammensetzung, offenbar entstanden aus einer Vermischung von alkaliverarmtem mit Normalglas. Links und rechts steigt je eine — für solche Anfressungen anscheinend typische — Doppelschliere auf. Sie besteht in der Mitte aus Alumosilicat (Talätzung) und rechts wie links aus SiO_2 -reichem d. h. alkaliverarmtem Glas (Bergätzung). Auf der rechten Bildhälfte ist sie gerade durch einen Einbruch von Normalglas unterbrochen worden. Daß auch außen eine alkaliverarmte Schicht an die Alumosilicatschicht der Doppelschliere angrenzt, hat seine Ursache darin, daß auch die links und rechts liegende, aus der

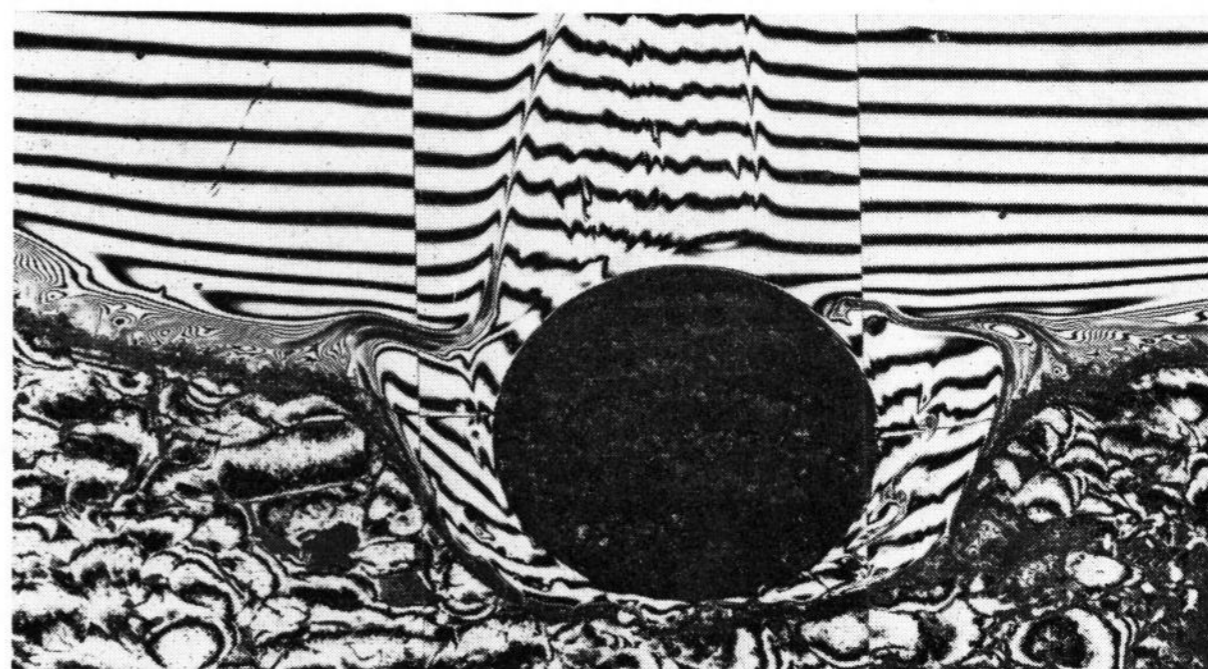


Bild 13. Silberkugel in einer Glasschmelze im Schamottetiegel, 2 Tage bei 1250°C .



Bild 14. Silberkugel in einer Glasschmelze im Korundtiegel, 3 Tage bei 1350°C .

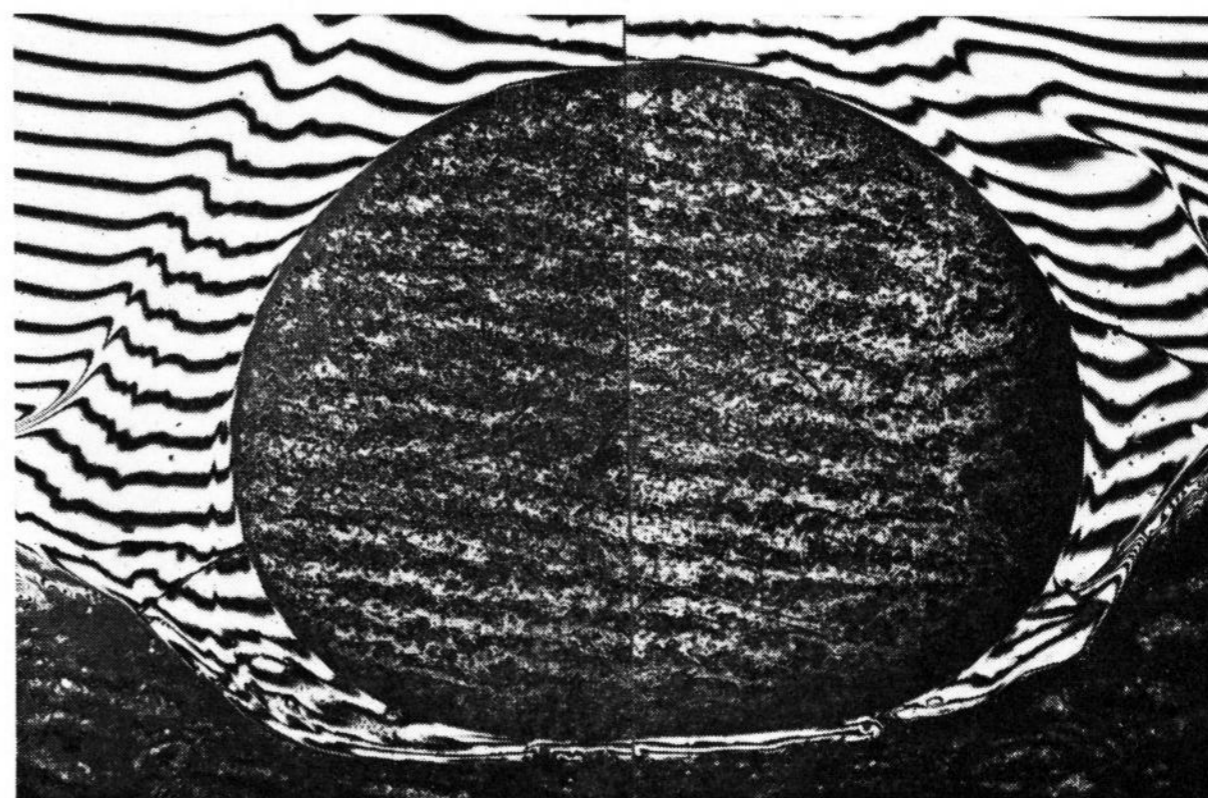


Bild 15. Silberkugel in einer Glasschmelze im Schamottetiegel, 1 Tag bei 1250°C .

„normalen“ Reaktion stammende dicke Alumosilicatschicht und das angrenzende alkaliverarmte Glas in den Vorgang mit hineingezogen worden sind. Die Silberkugel scheint eine hüpfende Bewegung ausgeführt zu haben. Nur so ist die Form der Alumosilicatschlieren, die hier etwa zum Beginn des oberen Drittels der Silberkugel von dieser abgestoßen, darüber aber angesaugt zu sein scheint, zu erklären. (Man wird mit dieser Vermutung an die Bewegung der Blasen erinnert, die sich in dem Film von BUSBY [4] in den in Methanol schwimmenden Eisblock hüpfend einbohrten. Siehe auch [2].)

Den Eindruck einer durch eine hüpfende Bewegung hervorgerufenen Ausstoßung aus dem Spalt nach den Seiten hat man besonders bei Betrachtung des Bildes 14, auf dem eine Silberkugel dargestellt ist, die sich in einen Korundtiegel, 3 Tage bei 1350 °C, eingefressen hat. Nach rechts und links werden die Alumosilicatschlieren (als Täler geätzt) im Bogen entfernt. Durch das letzte Herabfallen der Kugel haben sich diese Schlieren kreisförmig verformt. Im übrigen ist von dem angesaugten

Normalglas direkt am Silberkorn an beiden Seiten nur eine dünne Haut zu sehen. Das übrige Erscheinungsbild gleicht dem von Bild 13. Etwa dasselbe läßt sich von Bild 15 sagen, das eine Silberkugel zeigt, die unter einer Glasschmelze in einem Schamottetiegel einen Tag lang auf 1250 °C erhitzt wurde. Interessant ist hier die Tatsache, daß anscheinend die Alumosilicatschicht von dem an Alkali verarmten Glas von der Schamotte abgelöst wird (Pfeil).

Auch andere Stoffe ergeben ähnliche Anfressungen des Feuerfestmaterials. So ist es seit langem bekannt, daß aus Bleiglasschmelzen ausgeschiedenes metallisches Blei sich in kurzer Zeit durch die Hafentiefen (zum ersten Male beschrieben in [5]) „hindurchbohrt“. Auch die in Selenrubingläsern bei zu hoher Farbstoffzugabe sich ausscheidenden Cadmiumselenid-Phasen, die LÖFFLER [6] und DARAGAN [7] beschrieben, können sich unter Umständen in die Hafentiefen einfressen. Man kann vermuten, daß auch in diesen beiden Fällen ähnliche Verhältnisse herrschen werden wie in den hier behandelten.

Schrifttum

- [1] LÖFFLER, J.: Physikalische und chemische Reaktionen, die in Glaswannen zur Ausbildung von Spülfugen oder zum Lochfraß führen. Glastechn. Ber. **38** (1965) S. 398 bis 405.
- [2] LÖFFLER, J.: Reaktionen zwischen Glas und feuerfesten Wänden, Teil III. Glastechn. Ber. **27** (1954) S. 415 bis 417.
- [3] SENDT, A.: Über die Ursache des Edelmetallangriffs auf Feuerfestmaterial in Glasschmelzen. In: O. Verf.: Comptes Rendus du VII^e Congrès International du Verre, Bruxelles 1965. Charleroi: Institut National du Verre 1965. Bd. II, S. 352.1. – 352.4.
- [4] BUSBY, T. S.: Simulative studies of upward-drilling. J. Amer. ceram. Soc. **49** (1966) S. 441 – 445.
- [5] O. Verf.: Über die Haltbarkeit der Glasschmelzgefäße. Keram. Rdsch. 1926, Nr. 9, S. 142 – 144. [Ref. Glastechn. Ber. **4** (1926/27) S. 233.]
- [6] LÖFFLER, J.: Untersuchungen über den Farbkörper des Selenrubinglases. Sprechsaal **71** (1938) S. 406 – 408. [Ref. Glastechn. Ber. **16** (1938) S. 372.]
- [7] DARAGAN, B.: Considérations au sujet de la fabrication du verre rouge au sélénium-cadmium et des phénomènes qui s'y rattachent. Verr. et Réfract. **5** (1951) Nr. 1, S. 15 – 19. [Ref. Glastechn. Ber. **25** (1952) S. 217.] (46392)

DK 666.1.031.13:541.123(084):541.124:532.135

Zusammenhang zwischen Phasendiagramm, Reaktionsverlauf und Struktur von Schmelzen

Von ADOLF DIETZEL, Würzburg

(Mitteilung aus dem Max-Planck-Institut für Silikatforschung, Würzburg)

(Vortrag auf der 41. Glastechnischen Tagung am 9. Mai 1967 in Lübeck)

(Eingegangen am 11. Juli 1967)

Man ist gewohnt, Phasendiagramme vom Standpunkt statischer Gleichgewichte aus zu betrachten. Sie vermögen aber viel weitergehende Aussagen zu machen. An einer Reihe von Beispielen wird gezeigt, daß man mit Hilfe von Phasendiagrammen merkwürdige Erscheinungen erklären kann, wie z. B. die, daß eine Reaktion zwischen zwei Partnern nicht auf direktem Weg, sondern auf einem Umweg erfolgt, oder daß gewisse Anreicherungen beim einen Partner entstehen und dergleichen mehr. Entscheidend ist, ob etwas abseits vom direkten Weg eine Verbindung mit relativ hohem Schmelzpunkt und großem Ausscheidungsfeld liegt. In solchen Fällen verläuft die Reaktion auf diesem Umweg. Dies gibt wiederum einen Hinweis auf die Struktur von Schmelzen. Man weiß, daß diese nicht homogen ist, sondern „mikroheterogen“. An Hand der Phasendiagramme läßt sich wahrscheinlich machen, welche Struktureinheiten bei verschiedenen Temperaturen bevorzugt vorhanden sind.

Phasendiagramme geben bekanntlich Gleichgewichtszustände wieder. Diese sind gegeben durch die chemische Zusammensetzung des Systems und durch die Temperatur, wenn man vom Druck absieht, der im allgemeinen 1 atm beträgt. Die Gleichgewichtszustände werden in den untersuchten Systemen nicht immer erreicht; man kann sich aber dann mit der Erkenntnis trösten, welchem Endziel das System zustrebt, und man ist nur zu leicht geneigt, als selbstverständlich anzunehmen, daß dies auf direktem Wege geschieht. Daß es davon auch Ausnahmen gibt, ist bekannt. Es ist nur die Frage, warum diese Ausnahmen vorkommen bzw. ob es überhaupt Ausnahmen sind. Dies sei an Hand der

Gleichgewichtsdiagramme einiger Systeme als Beispiele aufgezeigt; vor allem wird dabei herausgestellt, daß die Gleichgewichtsdiagramme viel mehr aussagen als nur etwas über die Gleichgewichtszustände.

Bei den Untersuchungen über die Entstehung und Zusammensetzung von Kalkschlieren, die durch Auslagerung aus dem schmelzenden Gemenge entstehen können, hatten DIETZEL, FLÖRKE und WILLIAMS [1] gefunden (Bild 1), daß die Vermischung des Kalkes mit dem Mutterglas nicht auf direktem Wege erfolgt (entlang der gestrichelten Linie mit dem Pfeil nach CaO), sondern daß die Zusammensetzung dieser Kalkschlieren ausweicht und eindeutig auf die Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2 \text{CaO} \cdot 3 \text{SiO}_2$