

DK 666.1.031.13:541.124:666.125:542.41

Untersuchungen der Vorgänge beim Einschmelzen von Glasgemengen im Gradientenofen

Von KARL KAUTZ und GÜNTHER STROMBURG, Karlsruhe

(Mitteilung aus dem Mineralogischen Institut der Universität Karlsruhe)

(Eingegangen am 19. Mai 1969)

Glasgemenge technischer Zusammensetzung und Korngrößenverteilung von Quarz, Soda und Kalk (bzw. Dolomit) wurden in einem Gradientenofen mit 10 und 15 grd/min auf 400 bis 1100 °C aufgeheizt. Als kristalline Neubildungen konnten nachgewiesen werden: $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ von etwa 500 bis 835 °C, $\text{Na}_4\text{CaSi}_3\text{O}_9$ von etwa 790 bis 1100 °C, Na_2SiO_3 von etwa 850 bis 910 °C bei Verwendung leichter Soda, bei Verwendung von schwerer Soda von etwa 850 bis 970 °C, Cristobalit ab 1020 °C und MgO und CaO als Dissoziationsprodukte des Dolomits bzw. Calcits. Glasig erstarrte Schmelze bildete sich ab etwa 860 °C. Das Erscheinen von nicht gedeuteten Linien in den Röntgendiagrammen im Bereich von 760 bis etwa 950 °C (die Linien bleiben z. T. bis über 1100 °C erhalten) weist auf die Bildung von mehr als einem noch nicht identifizierten Silicat hin.

Zum Vergleich wurden Proben aus den Gemengeteppichen zweier Glashütten untersucht. $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$, Na_2SiO_3 und ein Teil der nicht identifizierten Linien wurden nicht gefunden. Diese Erscheinung konnte auf Vorgänge während des Mischens und Transports bzw. im Gemengeteppich beim Aufheizen zurückgeführt werden.

Zusätzlich wurden Gemenge von Soda und Quarz, Soda und Kalk, Kalk und Quarz und ternäre Gemenge mit einem Zusatz von Sulfat aufgeheizt.

Eine Reihe von Laboruntersuchungen zur Ermittlung der Reaktionen in Glasgemengen ist bereits durchgeführt worden (eine Literaturzusammenstellung erfolgte durch KAUTZ (1969) [1]). Dabei blieb ein Teil der Untersuchungen auf die Reaktionen in binären Gemengen von Quarz und Soda, Quarz und Kalk oder Soda und Kalk beschränkt. Ein anderer Teil der Arbeiten beschäftigte sich mit den Reaktionsvorgängen in ternären Gemengen von Quarz, Soda und Kalk (oder Dolomit), wie sie in der Technik verwandt werden. Es wurde jedoch in den meisten Fällen darauf verzichtet, in jeder Hinsicht (Korngrößen der verschiedenen Gemengekomponenten, quantitative Zusammenhänge der Gemenge, Aufheizgeschwindigkeiten, Ofenatmosphäre oder Temperaturbereich), den technischen Verhältnissen in Glaswannen nahe zu kommen. Weiterhin wurde der größte Teil der Untersuchungen im Hinblick auf die Messung der Reaktionsgeschwindigkeiten durchgeführt, ohne daß der Charakter der Reaktionsprodukte ermittelt werden konnte.

Die ersten bedeutenderen Versuche an Gemengen ternärer Zusammensetzung (Quarz, Soda und Calcit, allerdings in gepulverter Form) wurden 1930 von TAMMANN und OELSEN [2] vorgenommen. Aus Erhitzungskurven (die Aufheizgeschwindigkeit betrug 10 grd/min) wurde entnommen, daß sich bereits unterhalb von 600 °C durch Festkörperreaktion das Doppelcarbonat $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ bildet, welches zwischen 600 und 830 °C mit SiO_2 zu Na_2SiO_3 und CaSiO_3 reagieren soll. Als weitere Reaktionen wurden angenommen die Bildung von Na_2SiO_3 aus Soda und Quarz zwischen 720 und 900 °C, die Bildung des eutektischen Gemisches $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ und Na_2CO_3 zwischen 740 und 800 °C und die Reaktion von CaO mit SiO_2 zu CaSiO_3 ab 1010 °C. Eine 1933 von KNAPP [3] erschienene Arbeit über die Reaktionen in einem Gemenge von Quarz, Soda und Dolomit, ange-

lehnt an die Verhältnisse in einem Hafenofer, brachte außer der Vermutung einer Bildung von Soda-Erdalkali-Doppeloxyden keine weiteren Ergebnisse. Der nächste bedeutende Versuch, Einblick in die Reaktionen in ternären Gemengen zu bekommen, wurde 1955 von KRÖGER und BLÖMER [4] unternommen. Sie temperten Gemenge von Soda, Kalk und Quarz 90 min bei Temperaturen zwischen 780 und 860 °C und untersuchten die Reaktionsprodukte mit Hilfe eines Röntgenpulverdiffraktometers. Aus den Ergebnissen dieser Arbeit und aus 1956 von KRÖGER [5] unter anderem beschriebenen ergänzenden Untersuchungen wurden folgende Schlußfolgerungen gezogen: Die Erstreaktionen in Gemengesmelzen erfolgen durch Diffusion der Reaktionsteilnehmer ineinander, als Folge derer kristalline Neubildungen, anomale feste Lösungen und eutektische Schmelzen auftreten. Als erstes Reaktionsprodukt bildet sich dabei in ternären Gemengen von Soda-Kalk-Quarz das Doppelcarbonat $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$. Unterhalb von 760 °C findet eine Reaktion des Doppelcarbonats mit Quarz statt. Diese soll zu einer festen Lösung führen, an deren Reaktionsfront sich zuerst Natriumdisilicat ($\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) und dahinter $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{17}$ (Devitrit) bilden. Bei 760 °C wird eine peritektische Reaktion: $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{17} + \text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 = \text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9 + \text{Schmelze}$ angenommen. Bei 784 °C soll ein Eutektikum der Zusammensetzung $3 \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2 \text{CaCO}_3$ auftreten. Ein weiteres Eutektikum für Natriumdisilicat und Quarz wird bei 790 °C vermutet. Zwischen 827 und 834 °C bildet sich eine peritektische Schmelze durch Reaktion von $\text{Na}_4\text{CaSi}_3\text{O}_9$ mit $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ zu $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ und Schmelze. Durch differentialthermoanalytische (DTA), thermogravimetrische (TG) und Hochtemperatur-Mikroskop-Untersuchungen versuchten 1965 WILBURN u. Mitarbeiter [6] Einblick in den Reaktionsablauf beim Erhitzen eines Flachglasgemenges zu bekommen. Aus den Untersuchungsergeb-

Tabelle 1. Korngrößenverteilung der verwendeten Rohmaterialien (in Gew.-%)

| Herkunft | Substanz | 2,5 | Korngröße in mm Durchmesser | | | | | | | | | | | | | | 0,1 |
|----------|----------|-----|-----------------------------|-------------|--------------|--------------|-------------|--------------|--------------|-------------|---------------|----------------|--------------|---------------|----------------|---------------|-------|
| | | | 2,0 bis 2,5 | 1,6 bis 2,0 | 1,25 bis 1,6 | 1,0 bis 1,25 | 0,8 bis 1,0 | 0,63 bis 0,8 | 0,5 bis 0,63 | 0,4 bis 0,5 | 0,315 bis 0,4 | 0,25 bis 0,315 | 0,2 bis 0,25 | 0,16 bis 0,15 | 0,125 bis 0,16 | 0,1 bis 0,125 | |
| Achern | Kalk | 0,5 | 17,4 | | 39,2 | | 12,5 | 5,4 | 4,8 | | 5,9 | | 6,3 | | 3,4 | | |
| Delog | Kalk | 1,6 | 4,65 | 6,97 | 5,2 | 3,7 | 7,1 | 14,2 | 7,09 | 8,53 | 5,93 | 3,54 | 4,69 | 4,02 | 3,75 | 19,01 | |
| Delog | Sand | — | — | — | — | — | — | 0,04 | 0,48 | 6,95 | 21,33 | 15,54 | 24,94 | 22,11 | 6,64 | 0,68 | — |
| Delog | Dolomit | — | 2,83 | 17,49 | 12,94 | 7,98 | 6,79 | 6,93 | 2,94 | 4,08 | 3,28 | 1,53 | 2,12 | 2,56 | 2,85 | 1,08 | 24,30 |
| Detag | Dolomit | — | — | — | 0,9 | — | 7,0 | 5,3 | 7,2 | 15,3 | — | 22,8 | — | 34,4 | — | 7,1 | |

nissen wurde geschlossen, daß sich ab 500 °C als Reaktionsprodukt von Soda und Dolomit Na-Ca-Doppelcarbonat bildet. Dieses soll bei 780 °C ein Eutektikum mit einer bei 750 °C gebildeten Mischphase von Na- und Ca-Carbonat haben. Oberhalb von 850 °C beginnt der Quarz sich langsam in der sich bildenden Schmelze zu lösen.

Alle bisher durchgeführten Untersuchungen weichen in irgend einer Hinsicht, Berücksichtigung der Korngrößenverhältnisse, der Aufheizgeschwindigkeiten oder in bezug auf den gewählten Temperaturbereich z. T. erheblich von den Verhältnissen in der Praxis ab. Auch kann die Identifizierung der Reaktionsprodukte nicht als vollständig angesehen werden. Daher wurde von der Hüttentechnischen Vereinigung der Deutschen Glasindustrie der Vorschlag gemacht, das Problem der Gemengereaktionen erneut aufzugreifen.

Das Hauptgewicht der Arbeit sollte dabei auf der Identifizierung der bei den Gemengereaktionen sich neubildenden kristallinen Phasen liegen. Weiterhin sollten die Temperaturbereiche festgelegt werden, in welchen die Neubildungen auftreten. Die Bereiche der Hydratation und Entwässerung unterhalb von etwa 200 °C und der Restauflösung oberhalb von ungefähr 1000 °C wurden in die Untersuchung nicht mit einbezogen, obwohl besonders die Frage der Anfeuchtung des Gemenges in engem Zusammenhang mit dem Problem der Phasenneubildung stehen kann. Da aber das Gebiet der Hydratation eine eigene umfangreiche Untersuchung erforderte, wurde in der vorliegenden Arbeit nur darauf geachtet, daß die Anfeuchtung der Gemengeproben nach technischen Gesichtspunkten erfolgte, ohne daß eine Identifizierung der sich dabei bildenden Phasen vorgenommen wurde.

Bisher war noch nicht der Versuch unternommen worden, Gemengeproben aus Glaswannen auf ihre Reaktionsprodukte zu untersuchen und die Ergebnisse mit Laboruntersuchungen zu vergleichen. Ein derartiger Vergleich war ein weiteres Ziel dieser Arbeit.

1. Untersuchungsverfahren

1.1. Ausgangssubstanzen

Die Untersuchungen sollten in bezug auf Korngrößen der verwendeten Rohstoffe, Mischungsverhältnisse der Gemenge, Aufheizgeschwindigkeiten und Ofenatmosphäre möglichst eng an technische Verhältnisse angelehnt sein. Daher wurden als Ausgangsmaterialien folgende Rohstoffe verwendet:

1. Auf dem Schnellstoßherd aufbereiteter Halterner Quarzsand. Diese zusätzliche Aufbereitung wurde vorgenommen, weil die im Sand vorhandenen Schwer-

minerale bei den kleinen benutzten Probemengen lokal von erheblichem Einfluß sein und dadurch andere Verhältnisse vortäuschen können, als sie in den Glaswannen vorliegen.

2. Soda. Es wurden Versuche sowohl mit leichter als auch mit schwerer Soda durchgeführt. Mikroskopische Untersuchungen hatten gezeigt, daß leichte Soda neben einem Staubanteil hauptsächlich aus Einkristallen von etwa 50 µm Durchmesser besteht, während schwere Soda in Form von Kristallaggregaten bis zu 1 mm Durchmesser vorliegt, die sich aus kleinsten Einkriställchen von etwa 1 µm Durchmesser zusammensetzen.

3. Kalk und Dolomit. Es wurde in der Hauptsache das von der Delog in Gelsenkirchen verwendete feinkörnige Material benutzt (Tabelle 1), um einen größeren Anteil an Reaktionsprodukten zu erzielen. Daneben wurden auch Versuche mit dem grobkörnigeren Kalk der Glashütte Achern und dem grobkörnigeren Dolomit der Detag in Weiden (Tabelle 1) durchgeführt.

4. Sulfat. Bei einigen Versuchen wurde das Natriumsulfat der Delog in Gelsenkirchen in einer Menge von 0,5 Gew.-% zugesetzt.

1.2. Mischungsverhältnisse

Die Komponenten wurden im Verhältnis (in Gew.-%): 65 Quarz, 20 Soda und 15 Kalk bzw. 62 Quarz, 21 Soda und 17 Dolomit (entsprechend den Mischungsverhältnissen in den Glashütten) gemischt und mit Wasser befeuchtet. Dabei wurde soviel Wasser über das trocken gemischte Gemenge gesprüht und mit einem Spatel verrührt, daß sich sämtliche Soda zu Monohydrat umsetzen konnte und dann noch etwa 1 Gew.-% Restfeuchte verblieb. Diese Restfeuchte soll in der Praxis ein Entmischen des fertigen Gemenges beim Transport und Lagern verhindern. Die Befeuchtung erfolgte bei Temperaturen etwas oberhalb von 36 °C, um die Bildung höherer Hydrate der Soda zu vermeiden.

1.3. Aufheizung

Das angefeuchtete Gemenge wurde warm in ein Sillimanit-Halbrohr von 3 cm Innendurchmesser und 40 cm Länge in einer Höhe von etwa 1 cm eingefüllt und in einem selbstgebauten Gradientenofen nach BEYERSDORFER und HAMMER (1965) [7] aufgeheizt. Der Ofen war in Vorversuchen so eingestellt worden, daß auf einer Länge von 40 cm ein lineares Temperaturgefälle von 400 grad erreicht wurde. Auf diese Weise konnten die Temperaturbereiche von 400 bis 800 °C bis etwa 800 bis 1200 °C erfaßt werden. Tatsächlich wurden die Gemengeproben bis maximal 1100 °C aufgeheizt, da bereits bei dieser Temperatur der Schmelzanteil zu groß geworden war, so daß das Gemenge zerfloß. Weiterhin war

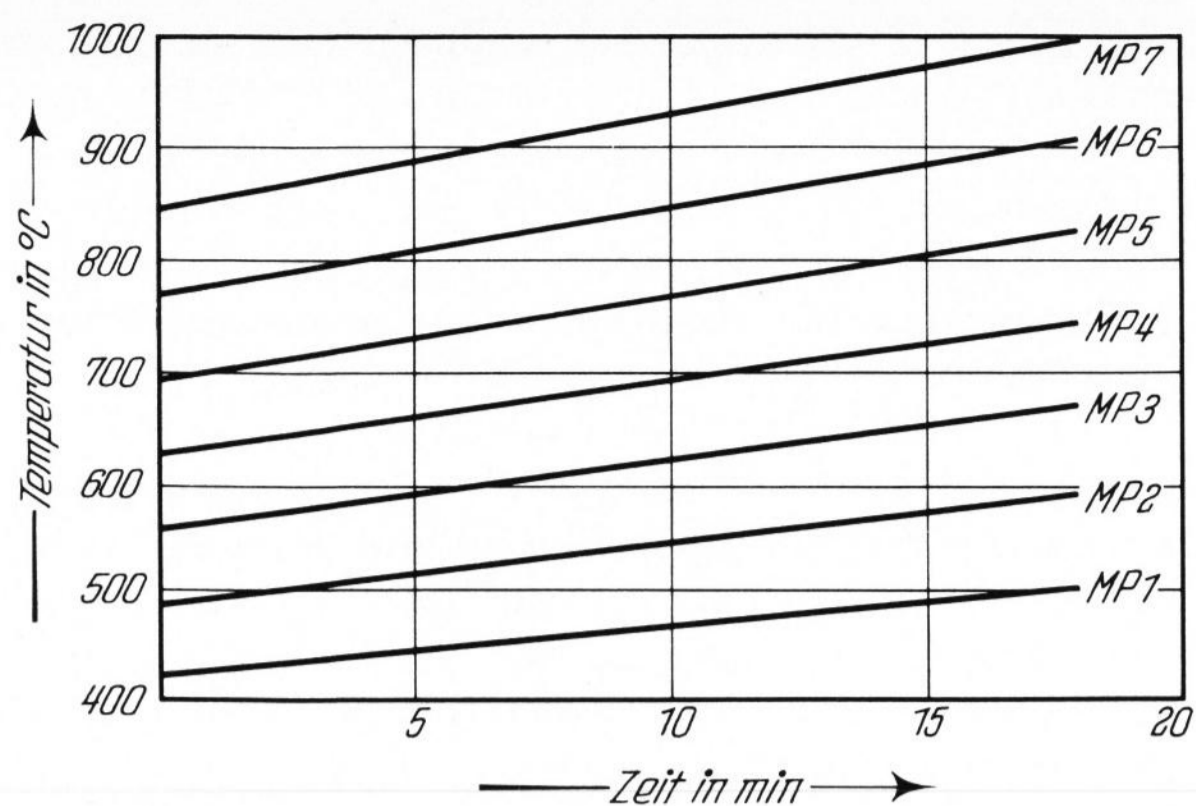


Bild 1. Verlauf der Aufheizkurven mit 10 grd/min im Gradientenofen im oberen Teil des Temperaturbereiches.

Abstand der Meßpunkte (MP) 6 cm.

der Ofen derart eingestellt worden, daß kurz vor Erreichen des Temperaturmaximums die Aufheizgeschwindigkeit wahlweise 10 oder 15 grd/min linear über den gesamten Temperaturbereich betrug (siehe Bild 1). Höhere Aufheizgeschwindigkeiten konnten mit diesem Ofen nicht erreicht werden.

1.4. Temperaturmessung

Die Temperaturmessungen wurden mit zwei Thermoelementen an zwei verschiedenen, etwa 25 cm auseinandergelegenen Punkten des Ofens etwa 1 cm oberhalb der Probe im Ofenraum vorgenommen. Durch Vergleichsmessungen an einigen Proben mit Thermoelementen an jeweils der gleichen Stelle des Ofens im Raum über der Probe und in der Probe selbst wurden die wirklichen Temperaturen im Inneren des Gemenges ermittelt. Als Temperaturdifferenzen zwischen dem Inneren der Probe und dem Ofenraum über der Probe wurden bei der Aufheizgeschwindigkeit von 10 grd/min etwa 15 grd, bei der Aufheizgeschwindigkeit von 15 grd/min etwa 30 grd gemessen.

1.5. Ofenatmosphäre

Das Aufheizen der Gemengeproben geschah in reiner CO₂-Atmosphäre, um den Atmosphäre-Bedingungen in den technischen Gemengeteppichen möglichst nahe zu kommen. In diesen darf eine fast reine CO₂-Atmosphäre angenommen werden. Die Einleitung von CO₂ erfolgte mit 15 l/h auf der heißeren Seite des Ofens im unteren Teil des Ofenraumes. Vorversuche hatten gezeigt, daß bei CO₂-Einleitung an anderen Stellen des Ofens sich turbulente Strömungen im Ofen bildeten, welche die Temperaturmessungen verfälschten. Durch Entnahme und Analyse von Gasproben bei verschiedenen Temperaturen konnte nachgewiesen werden, daß die CO₂-Atmosphäre hundertprozentig rein war.

1.6. Gewinnung der Proben

Nach Erreichen der gewünschten Endtemperatur wurde die Probe aus dem Ofen gezogen und an der Luft innerhalb weniger Minuten abgekühlt. Die noch warme Probe wurde in etwa 2 cm lange Abschnitte eingeteilt, welche jeweils einem Temperaturbereich von 20 grd entsprachen und sofort in luftdicht verschließbare Gläschen gefüllt. Diese Vorsichtsmaßnahmen mußten getroffen werden, um Hydratbildungen zu vermeiden.

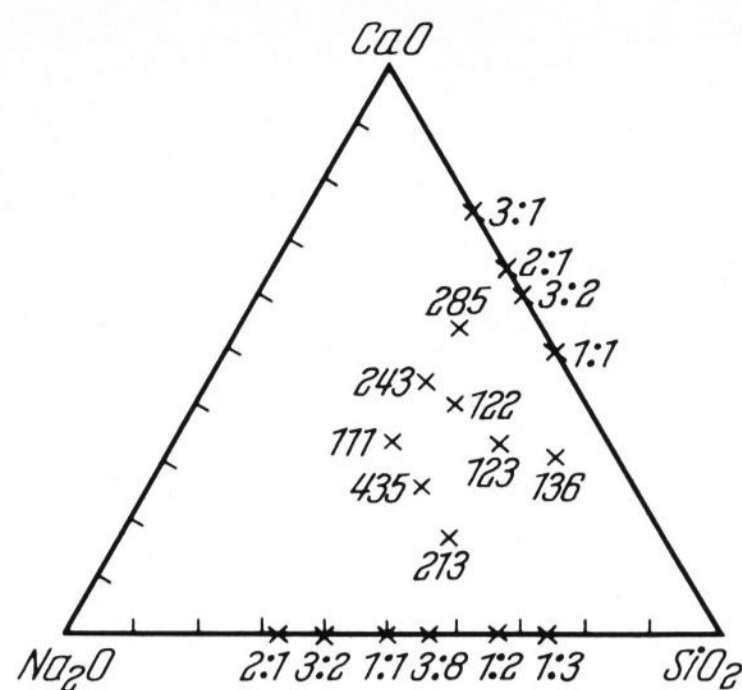


Bild 2. Die bisher gefundenen Phasen im System Na₂O-CaO-SiO₂.

1.7. Anzahl der Versuche

Zur Ermittlung der Reaktionsprodukte wurden jeweils viermal Gemengeproben der gleichen Mischung aufgeheizt. Die Aufteilung der aufgeheizten und abgekühlten Proben in die etwa 2 cm langen Abschnitte wurde so vorgenommen, daß für zwei der Gemengeproben die Abschnitte gegenüber denen der beiden anderen Gemenge um 10 grd verschoben waren. Dadurch konnten Angaben über das Auftreten von Reaktionsprodukten in Schritten von 10 grd möglich werden.

1.8. Untersuchungsmethoden

Die Untersuchung der Proben erfolgte optisch an Dünnschliffen und röntgenografisch durch Guinier-Aufnahmen in einer AEG-Kammer nach JAGODZINSKI. Für die Guinier-Aufnahmen wurde jeweils 1 cm³ des Gemenges gepulvert, durchmischt und bei 120 °C getrocknet, um bei der Präparation evtl. gebildete Hydrate zu zerstören. Für das Röntgenpräparat wurde ein kleiner Teil des gepulverten Gemenges mit heißer Vaseline übergossen, um die Hydratbildung während der Aufnahme zu verhindern. Infrarotaufnahmen derartig behandelte Proben zeigten, daß keine merkliche Hydratbildung stattgefunden hatte. Die fertigen Guinier-Aufnahmen eines Temperaturabschnitts wurden miteinander verglichen, um festzustellen, ob auf allen die gleichen Linien vorhanden waren. Fehlten in einem Falle Röntgenlinien, so wurde die Präparation wiederholt. Es konnte gezeigt werden, daß nur fehlerhafte Präparationen zu Unterschieden in der Linienzahl auf Aufnahmen gleicher Temperaturbereiche führte. Unterschiede in den Linienintensitäten bei verschiedenen Aufnahmen gleicher Temperaturbereiche konnten nicht verhindert werden. Dazu wären größere Probemengen nötig gewesen, die besser durchmischt und geviertelt sein müssen, als es im vorliegenden Falle möglich war.

Zur Identifizierung der in Frage kommenden Reaktionsneubildungen wurde anfänglich die ASTM-Kartei zu Hilfe genommen. Doch erwies sich bald, daß die Kartei in bezug auf die d-Werte der Verbindungen des Systems Na₂O-CaO-SiO₂ nicht vollständig ist. Auch erschienen die angegebenen Daten z. T. nicht zuverlässig genug, da sie weniger exakten Aufnahmeverfahren entstammten. Aus diesem Grunde wurden die bisher bekannten Natrium- und Natrium-Calcium-Silicate (Bild 2) synthetisiert und von ihnen Guinier-Vergleichsaufnahmen hergestellt. Für das Na-Ca-Doppelcarbonat, dessen d-Werte in der ASTM-Kartei falsch angegeben sind, konnten von HOFFMANN [8] gemessene Daten benutzt werden.

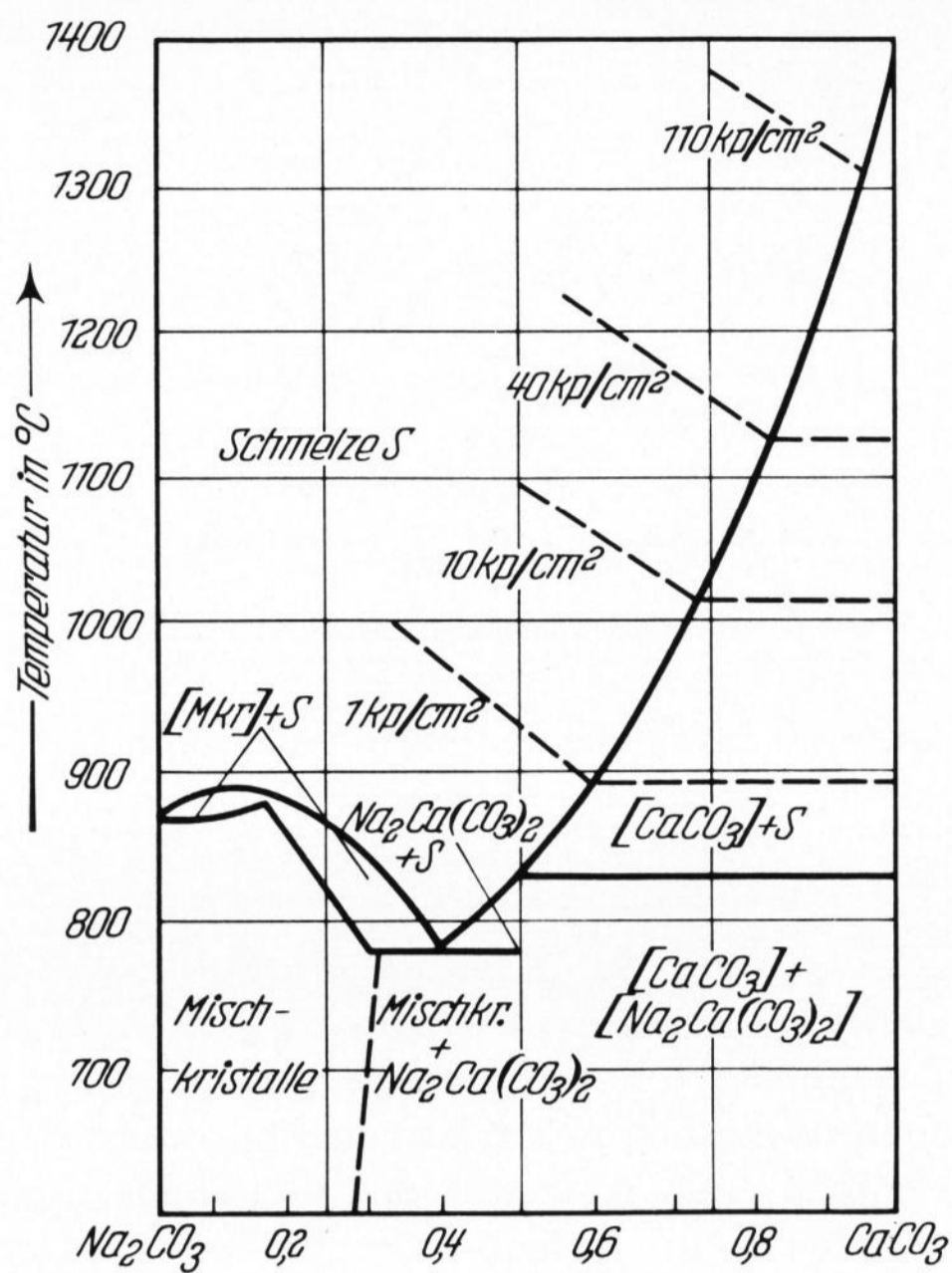


Bild 3. Das System Na₂CO₃-CaCO₃ nach KRÖGER [5].

Die polarisationsmikroskopische Untersuchung von Dünnschliffen mußte sich auf die Kontrolle der Reaktionen der Ausgangssubstanzen beschränken, d. h., auf die Verfolgung des Verhaltens von Quarz, Soda und Kalk beim Aufheizen, auf die Betrachtung der Bilder von Reaktionsräumen um die Ausgangssubstanzen und auf das Erkennen des Entstehens kristalliner Aggregate und verglaste Bereiche. Eine optische Bestimmung der Reaktionsprodukte zwischen Quarz, Soda und Kalk (bzw. Dolomit) konnte wegen der Feinkörnigkeit der Neubildungen nicht vorgenommen werden.

1.9. Weitere Versuche

Zusätzlich wurden im Gradientenofen Zweikomponenten-Schmelzversuche aus Sand und Soda, Sand und Kalk sowie Kalk und Soda durchgeführt. Weiterhin wurden Schmelzen von Gemengen der üblichen Zusammensetzung, aber mit Material abweichender Korngröße angefertigt. Durch Veränderung des Anfeuchtungsgrades oder Hinzufügen von Wasserdampf (200 Torr) zur Ofenatmosphäre konnte ein Einfluß des Wassers überprüft werden. Außer im Gradientenofen wurden Proben durch Hineinsetzen in einen heißen Ofen mit bis zu 200 grd/min Aufheizgeschwindigkeit aufgeheizt. Diese Versuche erschienen notwendig, da in der Praxis mit Aufheizgeschwindigkeiten in dieser Größenordnung gerechnet werden muß.

2. Untersuchungsergebnisse

2.1. Reaktionsneubildungen

Die röntgenografische Analyse der gewonnenen Gemengeproben wurde dadurch erschwert, daß der Anteil der Reaktionsneubildungen neben dem der Ausgangssubstanzen oft nur gering war. Außerdem traten häufige Linienüberlagerungen der Reaktionsprodukte untereinander und mit den Ausgangsmaterialien auf, so daß nicht in jedem Falle die Hauptlinien zur Identifizierung herangezogen werden konnten.

Als sichere Neubildungen wurden in den ternären Gemengen von Soda, Quarz und Kalk bzw. Dolomit folgende Phasen identifiziert:

Na₂Ca(CO₃)₂: (Doppelcarbonat) nach den Röntgenlinien bei d = 4,14 Å (st) und d = 3,73 Å (st). Dabei muß die Frage offen bleiben, ob bei höheren Temperaturen z. T. oder ganz ein natriumreicherer Carbonat-Mischkristall vorlag, der sich beim Abkühlen zu Doppelcarbonat und Soda entmischte. Nach den Untersuchungen von NIGGLI (1916) [9] des Systems Na₂CO₃-CaCO₃ treten sodareiche Mischkristalle auf, die ein Schmelzmaximum bei 0,2 Mol-% CaCO₃ und 889 °C aufweisen (Bild 3). Das Eutektikum zwischen den Mischkristallen (Grenzwert 30 Mol-% CaCO₃) und Na-Ca-Doppelcarbonat liegt bei 785 °C und ungefähr 40 Mol-% CaCO₃. Nach BILLHARDT [10] sind diese Mischkristalle bei tieferen Temperaturen instabil und zerfallen in Soda und Doppelcarbonat.

CaO: als Dissoziationsprodukt des Calcits bzw. Dolomits nach den Linien bei d = 2,778 Å (m) und d = 1,701 Å (m); die Hauptlinie bei d = 2,405 Å (st) koinzidiert mit einer starken Linie des Natriummetasilicats.

MgO: neben Calcit das Dissoziationsprodukt des Dolomits, nach seiner Hauptlinie bei d = 2,10 Å (st).

Na₄CaSi₃O₉: (das in der Technik als N₂C₁S₃ bezeichnete ternäre Metasilicat) nach seiner Hauptlinie bei d = 2,667 Å (st) und den Linien bei d = 4,03 Å (mst), 3,78 Å (mst), 2,801 Å (mst) und 2,754 Å (mst).

Na₂SiO₃: (Natriummetasilicat, auch NS genannt), nach den Linien bei d = 5,30 Å (sm), 3,56 Å (sm) und 2,57 Å (m). Die stärkste Linie bei d = 3,04 Å koinzidiert mit einem Reflex des Calcits, die zweitstärkste bei d = 2,40 Å (mst) mit CaO.

Cristobalit: in der Form des Tiefcristobalits, der ursprünglich wohl als Hochcristobalit vorlag, welcher beim Abkühlen sich in die Tieftemperatur-Modifikation umgewandelt hat, nach den Linien bei d = 4,05 Å (st) und 2,48 Å (sm).

Tabelle 2. d-Werte in Å der nicht identifizierten Linien der Röntgendiagramme¹⁾

| in ternären Gemengen | | | in Gemengen von Soda und Quarz | in Proben aus dem Gemengeteppich der Glashütte Achern |
|----------------------|----------------|-----------------|--------------------------------|---|
| 760 bis 840 °C | 840 bis 940 °C | 940 bis 1040 °C | | |
| 3,54 | 5,20 | 2,99 | 6,77 ²⁾ | 2,99 |
| 3,46 | 5,06 | 2,90 | 4,77 | 2,90 |
| 3,12 | 4,58 | 2,77 | 2,66 | 2,89 |
| 2,93 | 4,37 | 2,73 | 2,62 | 2,84 |
| 2,71 | 3,96 | 2,71 | 2,33 | 2,61 |
| 2,68 | 2,99 | 2,68 | 2,30 | 1,90 |
| 2,51 | 2,89 | 2,62 | 1,99 | 1,86 |
| 2,30 | 2,71 | 2,61 | 1,83 | 1,66 |
| 2,25 | 2,68 | 2,19 | | |
| 2,13 | 2,65 | 2,03 | | |
| | 2,61 | | | |
| | 2,30 | | | |
| | 2,13 | | | |
| | 2,03 | | | |

¹⁾ Die Linienintensitäten sind gegenüber denen der Hauptkomponenten schwach.

²⁾ Die Linien bei d = 2,66 2,62 und 2,33 Å koinzidieren mit stärkeren Linien des Na₄CaSi₃O₉; unterhalb von etwa d = 2 Å treten in den Röntgendiagrammen ternärer Gemenge so viele Linien auf, daß ein Vergleich mit binären Gemengen sehr erschwert wird.

Neben den Linien auf den Röntgendiagrammen, welche den Ausgangsmaterialien und den oben erwähnten Reaktionsprodukten zugeordnet werden konnten, wurde zusätzlich eine Reihe von Reflexen ermittelt, die nach ihrem unterschiedlichen Auftreten in Abhängigkeit von der Temperatur mehr als einer Phase zugeordnet werden können (Tabelle 2). Die Lagen und Intensitätsverhältnisse dieser nicht identifizierten Röntgenlinien zeigen keine Übereinstimmung mit bisher bekannten Röntgendiagrammen der Verbindungen des Systems $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$. KRÖGER und BLÖMER [4] stellten 1956 für die Verbindung $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ fest, daß starke Unterschiede in den Intensitätsverhältnissen der Röntgenreflexe zwischen Substanzen dieser Zusammensetzung bestehen, die aus stöchiometrisch eingewogenen Ausgangssubstanzen über eine Schmelze hergestellt wurden, oder während eines relativ kurzzeitigen Temperns in Gemengen entstanden sind. Ob ein derartiger Effekt auch für andere Verbindungen des Systems $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ in Frage kommt, muß offen gelassen werden. Es würde jedenfalls eine Identifizierung stark erschweren. Nur in Gemengen von Soda und Quarz konnte neben Natriummetasilicat und einer nicht identifizierten Substanz (Tabelle 2b) als Neubildung nachgewiesen werden:

$\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$: (Natriumdisilicat), in der α_{III} -Modifikation vorliegend, nach den Linien bei $d = 4,92 \text{ \AA}$ (m), $3,86 \text{ \AA}$ (m) und $3,77 \text{ \AA}$ (sst); die zweit- und drittstärkste Linie bei $d = 3,31 \text{ \AA}$ (st) und $d = 2,45 \text{ \AA}$ (st) koinzidieren mit Quarz.

Quantitative Aussagen können für die Reaktionsneubildungen nicht gemacht werden. Jedoch wurde versucht, die untere Nachweisbarkeitsgrenze festzulegen. Dazu wurden Guinier-Aufnahmen von Gemengen mit eingewogenen Anteilen synthetisch hergestellter Substanzen angefertigt. Danach sind noch etwa 1 bis 1,5 Gew.-% der Reaktionsprodukte im Gemenge nachweisbar, falls sie einen guten Kristallisationsgrad besitzen. Da das für die im Gemenge neugebildeten Verbindungen nicht in jedem Falle gesichert ist, können bestenfalls etwa 2 Gew.-% die untere Nachweisbarkeitsgrenze bedeuten. Das heißt, daß die hier gemachten Temperaturangaben über das Auftreten der neugebildeten Phasen nicht den frühesten Zeitpunkt ihres Entstehens bezeichnen. Es handelt sich nur um den Beginn des röntgenografischen Nachweises. Weiterhin besteht die Möglichkeit, daß evtl. entstandene Reaktionsprodukte mit einem Anteil unter etwa 2 Gew.-% nicht erfaßt werden konnten. Die Versuche mit 10 grd/min und mit 15 grd/min zeigten keine Unterschiede im Auftreten der Phasen.

2.2. Temperaturbereiche der Neubildungen in Gemengen von Quarz-Kalk-Soda

Das Verhalten der Ausgangssubstanzen und das Auftreten der Neubildungen in den Gemengen von Quarz, Kalk (Kalk der Delog, Tabelle 1) und leichter und schwerer Soda zeigt Bild 4. Bei Verwendung von schwerer Soda (S) bildet sich ab 480°C Doppelcarbonat, im Falle leichter Soda (L) ab 510°C . Bei ungefähr 760°C treten nicht identifizierte Linien in den Röntgendiagrammen auf. Ab etwa 790°C läßt sich das ternäre Metasilicat $\text{Na}_4\text{CaSi}_3\text{O}_9$ nachweisen, welches seinen höchsten Anteil bei 890°C erreicht und dann langsam wieder abnimmt. Doppelcarbonat (bzw. die Na-Ca-Mischphasen) verschwindet zwischen 830 und 840°C , nachdem seine Röntgenreflexe ab etwa 780°C an Inten-

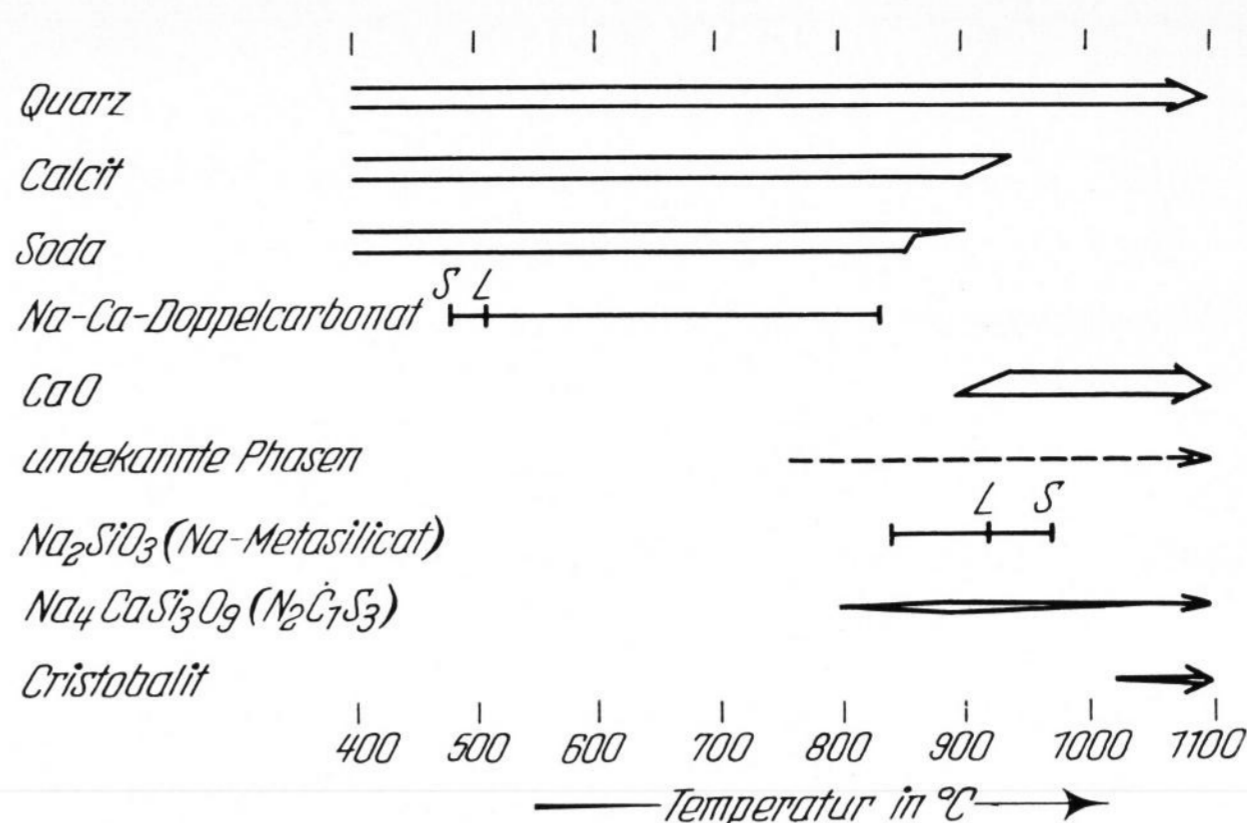


Bild 4. Temperaturbereich der Phasen in Gemengen von Soda-Kalk-Quarz.

sität abgenommen haben. Um 850°C treten Linien von Natriummetasilicat in den Röntgendiagrammen auf. Sie bleiben bei Verwendung von leichter Soda (L) bis etwa 910°C erhalten, bei schwerer Soda (S) bis ungefähr 970°C .

Die Hauptmenge der Soda schmilzt bei etwa 860°C [der Schmelzpunkt der Soda liegt bei 856°C]. Geringe Reste lassen sich noch bis 910°C nachweisen. Dabei dürfte es sich (s. u.) um wiederauskristallisierte Anteile der geschmolzenen Soda handeln, welche nicht mit Silicaten reagiert haben. Bei 940°C ist sämtlicher Kalk in CaO umgewandelt. Ab 1020°C tritt Cristobalit auf. Bei 1100°C , der höchsten Versuchstemperatur, sind im Gemenge neben Glas (= Schmelze) nur noch Quarz, CaO, Cristobalit, sehr wenig $\text{Na}_4\text{CaSi}_3\text{O}_9$ und mindestens eine unbekannte Phase zu finden. Optische Untersuchungen zeigten die Bildung von Doppelcarbonat durch das Auftreten von Säumen um Sodakörner, die Bildung von Reaktionssäumen um Quarzkörner bei etwa 760°C , das Auftreten von optisch isotroper Substanz (kubische Kristalle oder Glas (?)) als Zwickelfüllung zwischen Quarzkörnern bei etwa 840°C und von Glas bei ungefähr 860°C . Geschmolzene und wiederauskristallisierte Sodareste (von 860 bis 910°C) und die thermische Dissoziation von Kalk zu CaO lassen sich im Schlibbild ebenfalls beobachten.

Zusätzlich wurde ein Gemenge aufgeheizt, in dem bei sonst gleichen Verhältnissen, wie oben beschrieben, nur Kalk und Soda der Korngrößen $< 100 \mu\text{m}$ verwendet wurden. Die beiden feinkörnigen Komponenten wurden durch Absieben vom technischen Ausgangsmaterial erhalten. Es zeigte sich ein sehr viel stärkeres Auftreten von Doppelcarbonat, dessen Anteil ab etwa 780°C deutlich geringer wurde und das zwischen 833 und 840°C verschwand. $\text{Na}_4\text{CaSi}_3\text{O}_9$ trat, wie in den oben beschriebenen Gemengen ab $\approx 790^\circ\text{C}$ auf, während Natriummetasilicat nicht nachzuweisen war.

2.3. Gemenge von Kalk und Soda

Um den Reaktionsablauf in Gemengen von Kalk und Soda zu überprüfen, wurden Gemenge verschiedener Korngrößen (< 100 und $> 100 \mu\text{m}$, abgesiebt von den technischen Substanzen) mit und ohne vorherige Anfeuchtung aufgeheizt. Es zeigte sich, daß nur dann Doppelcarbonat entstand, wenn die Korngröße des verwendeten Kalkes kleiner als $100 \mu\text{m}$ war und vorher angefeuchtet wurde. Röntgenaufnahmen von herauspräparierten Kalk- und Soda-Körnern dieser Probe er-

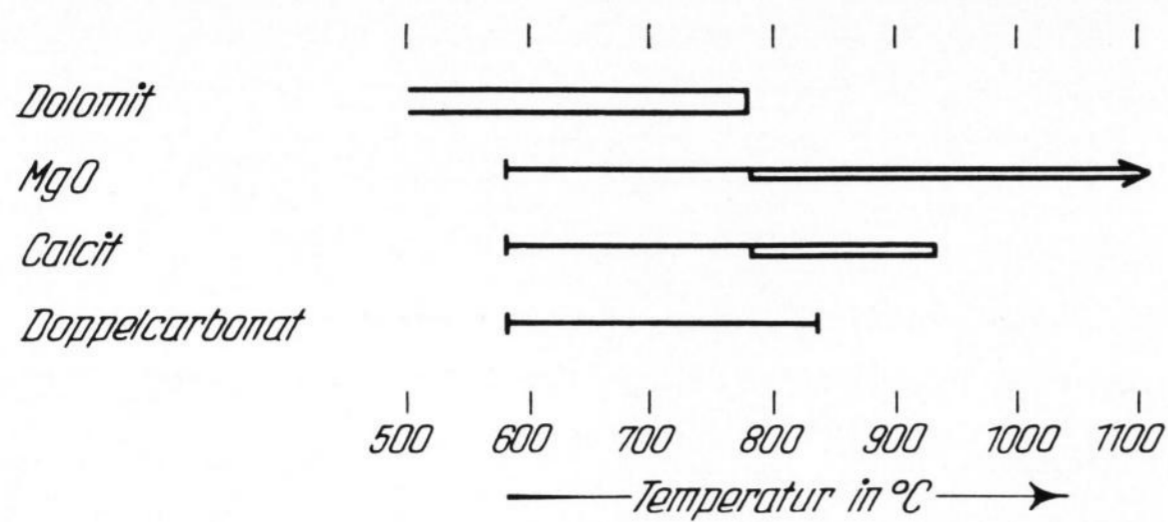


Bild 5. Temperaturbereich der zusätzlich in Gemengen mit Dolomit auftretenden Phasen.

gaben zusätzlich, daß die Reaktion zu Doppelcarbonat nur an der Soda durch Reaktion mit anhaftendem, feinkörnigem Calcit stattgefunden hatte.

2.4. Gemenge von Quarz und Soda

Gemengesmelzen von Quarz und Soda zeigten zwischen ungefähr 790 und 860 °C das Auftreten geringer Mengen von Natriumdisilicat. Ab etwa 850 °C war die Bildung von Natriummetasilicat sicher nachweisbar. Zusätzlich traten Linien auf, welche keiner der bisher röntgenografisch bekannten in Frage kommenden Substanzen zugeordnet werden konnten. Diese Röntgenlinien fanden sich auch auf den Guinier-Aufnahmen aufgeheizter ternärer Gemenge.

2.5. Gemenge von Quarz und Kalk

In Gemengen von Quarz und Kalk konnte als einziges Reaktionsprodukt CaO gefunden werden.

2.6. Gemenge von Quarz-Dolomit-Soda

Beim Aufheizen von Gemengen aus Quarz, Dolomit (Dolomit der Delog, Tabelle 1) und Soda ergaben sich keine wesentlichen Unterschiede zu den Gemengen mit Kalk. Linien des Doppelcarbonats traten ab etwa 580 °C auf; gleichzeitig entstanden Calcit und MgO (Bild 5). Bei ≈ 780 °C war die thermische Zersetzung des Dolomits zu Calcit und MgO beendet. Letzteres blieb bis über 1100 °C erhalten.

2.7. Zusatz von Sulfat

Ein Zusatz von Sulfat zu den Gemengen scheint nach den vorliegenden Untersuchungen nur die Reaktionskinetik zu beeinflussen. Die Röntgenlinien der neugebildeten Phasen wurden stärker, d. h., der Anteil dieser Phasen wurde größer. Ein Einfluß des Sulfats auf das Auftreten oder Verschwinden der Komponenten ließ sich nicht beobachten.

2.8. Versuche mit grobkörnigem Kalk und Dolomit

Wie eingangs beschrieben, sollten auch Gemengeproben aus technischen Glaswannen untersucht werden. Die Entnahme erfolgte in Glaswannen der Glashütte Achern und der Glashütte der Detag in Weiden. Um bessere Vergleiche mit den Laborversuchen ziehen zu können, wurden in gesonderten Versuchen Laborgemenge aus den Rohmaterialien der beiden Glashütten aufgeheizt. Dabei zeigten die Röntgendiagramme der „Achnerer Gemenge“ mit dem grobkörnigeren Kalk (Tabelle 1) gegenüber den Diagrammen der Proben mit Delog-Kalk (Tabelle 1) eine geringere Doppelcarbonatbildung. Bei Verwendung des gröbereren Dolomits der Detag/Weiden (Tabelle 1) war kein Doppelcarbonat zu finden. Die übrigen Phasen traten wie in den entsprechenden anderen Versuchen auf.

2.9. Einfluß der Aufheizgeschwindigkeit

Um den Einfluß der Aufheizgeschwindigkeit beurteilen zu können, wurden kleinere Probenmengen in Platintiegeln durch Einsetzen in heiße Öfen rasch hochgeheizt. Dabei wurden Aufheizgeschwindigkeiten bis zu 200 grd/min erreicht. Auch bei diesen Aufheizgeschwindigkeiten waren die Bildung von Doppelcarbonat, Natriummetasilicat und $\text{Na}_4\text{CaSi}_3\text{O}_9$ zu beobachten.

2.10. Einfluß von H_2O -Atmosphäre

Da im Inneren der Gemenge Teppiche der Glaswannen möglicherweise ein nicht geringer H_2O -Partialdruck herrschen könnte, wurden einige Versuche mit CO_2 -Wasserdampf-Atmosphäre durchgeführt. Der CO_2 -Strom wurde durch eine zum Teil mit Wasser gefüllte Waschflasche geleitet, die auf der Temperatur gehalten wurde, welcher der gewünschte H_2O -Partialdruck entsprach. Als Wasserdampfdruck wurden etwa 200 Torr gewählt. Das ist erheblich mehr, als in den Glaswannen zu erwarten ist. Das Ergebnis der röntgenografischen Untersuchung unter derartigen Bedingungen aufgeheizter Proben war das gleiche wie bei den Versuchen in reiner CO_2 -Atmosphäre. Versuche von KRÖGER (1956) [5] hatten bereits gezeigt, daß zusätzlicher Wasserdampf bessere „Imprägnierungseffekte“ hervorruft, die eine nur geringe Reaktionsbeschleunigung besonders beim Reaktionsbeginn bewirken.

3. Untersuchung von Gemengeproben aus Glaswannen

Um beurteilen zu können, wie „betriebsnah“ die durchgeführten Versuche waren, wurden den Glaswannen zweier Glashütten Gemengeproben entnommen. Wegen der guten Zugänglichkeit der Glaswannen geschah dieses in der Glashütte Achern (Hohlglas) und in dem Weidener Werk der Detag (Tafelglas). In Entfernungen von 0,5, 1,0, 1,5, 2,0 und 2,5 m vom Wasserbalken konnten jeweils mehrere Proben entnommen werden. Dabei boten diese Proben einen Querschnitt des Gemenge Teppichs an der Entnahmestelle, da eine Vermengung von schon sehr heißen Bestandteilen (oberflächennah) und kühleren (aus dem Inneren) nicht zu vermeiden war. In diesen gemischten Proben unterschiedlicher Temperaturbereiche kann die Konzentration einzelner neugebildeter Phasen gegenüber der in Proben eines Temperaturbereiches so weit herabgesetzt werden, daß kein röntgenografischer Nachweis mehr möglich wird. Um diesem Effekt entgegenzuwirken, wurden die Gemengeproben in die lockeren (nicht geschmolzenen) und festen (glasigen) Anteile zerlegt, welche getrennt untersucht wurden. Außerdem wurde eine sehr hohe Probenzahl untersucht. Eine Erniedrigung der Nachweisgrenze ist trotzdem nicht ausgeschlossen. Die Untersuchung der Gemengeproben zeigte im Gegensatz zu den Resultaten bei den Laborproben aus dem Gradientenofen als Neubildungen nur CaO, wenig $\text{Na}_4\text{CaSi}_3\text{O}_9$, Cristobalit und nur sehr wenige der nicht identifizierten Röntgenlinien (Tabelle 2). Die anderen intermediären Phasen waren trotz intensiver Suche nicht zu entdecken.

Wurden Gemengeproben im Laborofen aufgeheizt, die direkt an der Einlaufstelle in die Glaswanne dem Transportband entnommen worden waren, so zeigte sich sowohl bei den Proben der Glashütte Achern als auch der Detag in Weiden bis auf die Abwesenheit von Doppelcarbonat das gleiche Bild wie bei den selbst her-

gestellten Gradientenofenproben. Das Fehlen des Doppelcarbonats kann im Falle der Detag-Proben durch den zu geringen Staubanteil des Dolomits erklärt werden. Hingegen war auf Grund der Laboruntersuchungen wegen des genügend großen Feinkalk-Anteils das Auftreten von Doppelcarbonat in den Proben der Glashütte Achern zu erwarten. Um den Einfluß evtl. ungenügender Durchfeuchtung oder mangelhafter Kontakte zwischen Soda und Feinkalk zu überprüfen, wurde das dem Transportband entnommene Gemenge noch einmal vor dem Aufheizen wie die übrigen Laborproben angefeuchtet und durchmischt. Danach war eine Doppelcarbonatbildung festzustellen.

4. Diskussion der Ergebnisse

Ein Ziel der vorliegenden Untersuchung war, über die Identifizierung der in den Laborgemengeschemelzen auftretenden kristallinen Neubildungen Einblick in den Reaktionsablauf beim Aufheizen eines Glasgemenges zu bekommen. Ein anderes Ziel war, Gemengeproben aus technischen Glaswannen zu untersuchen und mit den Laborproben zu vergleichen. Das Auftreten von noch nicht identifizierten Phasen läßt keine vollständige Erklärung der Reaktionen sowohl bei den Laborversuchen als auch in technischen Glaswannen zu. Erst eine abgeschlossene Untersuchung des Systems $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ auch in röntgenografischer Hinsicht könnte wohl diese Probleme lösen helfen.

Trotz der Unvollständigkeit der Untersuchungsergebnisse können für den Reaktionsablauf in den Laborgemengeschemelzen einige Aussagen getroffen werden. Bei Anwesenheit genügend feinkörnigen Kalkes oder Dolomits und ausreichender Durchfeuchtung, die einen engen Kontakt zwischen Soda und Kalk herbeiführt, kann sich als erstes Reaktionsprodukt zwischen Soda und feinkörnigem Kalk (bzw. Dolomit) an der Soda Na-Ca-Doppelcarbonat bilden. Dabei läßt sich hinsichtlich der Bildungstemperatur bei Verwendung leichter oder schwerer Soda ein kleiner Unterschied feststellen. Das um 30 grd frühere Auftreten von Doppelcarbonat bei Verwendung schwerer Soda kann durch deren kleinere Kristallitgröße und die damit verbundene bessere Reaktionsfähigkeit zurückgeführt werden. Die Frage, ob sich nur Doppelcarbonat bildet oder ob daneben auch natriumreiche Mischkristalle entstehen, muß offen gelassen werden. Möglich wären alle Arten von Mischung zwischen 100 Mol-% Na_2CO_3 und etwa 30 Mol-% CaCO_3 , da einerseits eine Diffusion des Calciums in das Sodagitter anzunehmen ist, welche an ihrer Front Ca-ärmer sein kann als in den dahinter liegenden Bereichen. Andererseits dürften lokal Mischungen von Soda und Kalk vorhanden sein, die zu einem Na-reicheren Mischkristall als Doppelcarbonat führen können. So könnte die Abnahme des Doppelcarbonatanteils bei etwa 780 °C tatsächlich auf dem Entstehen des Eutektikums von Doppelcarbonat mit Mischkristallen bei 784 °C beruhen. Ab ungefähr 790 °C ist $\text{Na}_4\text{CaSi}_3\text{O}_9$ nachweisbar. Diese Verbindung könnte zum Teil einer Reaktion des Doppelcarbonats mit Quarz entstammen und ebenfalls den Doppelcarbonatanteil verringert haben. Zum größten Teil dürfte sich $\text{Na}_4\text{CaSi}_3\text{O}_9$ jedoch ohne Beteiligung von Doppelcarbonat bilden, da das Maximum seines Auftretens bei 890 °C liegt und es auch in den Schmelzen zu finden ist, in denen vorher sich kein Doppelcarbonat gebildet hat. Aufheizversuche mit

10 grd/min an Gemengen von Natriumpyrosilicat ($\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7$) und Kalk zeigten, daß sich bereits unterhalb von 800 °C $\text{Na}_4\text{CaSi}_3\text{O}_9$ bildet, während in Gemengen von Natriumdisilicat ($\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) und Kalk sowie Natriumdisilicat, Quarz und Kalk im gleichen Temperaturbereich kein $\text{Na}_4\text{CaSi}_3\text{O}_9$ bei gleichen Versuchsbedingungen entsteht. Das bedeutet, daß bei Anwesenheit Na_2O -reicher Silicate sich das ternäre Metasilicat $\text{Na}_4\text{CaSi}_3\text{O}_9$ durch Reaktion dieser mit Kalk ohne vorherige Bildung von Na-Ca-Doppelcarbonat bilden kann.

Um 760 °C muß sich noch eine andere Reaktion von Quarz mit Soda oder Doppelcarbonat abspielen, darauf weisen die nicht identifizierten Röntgenlinien und die Reaktionsräume um Quarzkörner hin.

Ab etwa 790 °C ist auch in ternären Gemengen die Bildung von Natriumdisilicat als Reaktionsprodukt von Quarz mit Soda möglich, obwohl sie nur an binären Gemengen nachgewiesen werden konnte. Sie dürfte allerdings eine sehr untergeordnete Rolle spielen.

Der Nachweis von Doppelcarbonat oberhalb seines Schmelzpunktes bei 812 °C kann erklärt werden durch das Vorhandensein einer entsprechenden Schmelze, die beim Abkühlen auskristallisierte, oder dadurch, daß ein höherschmelzendes Mischcarbonat vorlag, das sich beim Abkühlen zu Soda und Doppelcarbonat zersetzte.

Ob die Bildung des Natriummetasilicats wie die Bildung von Doppelcarbonat und $\text{Na}_4\text{CaSi}_3\text{O}_9$ als eine Festkörperreaktion angesehen werden kann, ist wegen des bei 856 °C liegenden Sodaschmelzpunktes nicht zu entscheiden. Möglich wäre, daß die aufschmelzende Soda, die rapide durch Auflösung des Quarzes zu einer silicatischen Schmelze führt, teilweise disilicatisch zusammengesetzte Bereiche ergibt. Diese liegen beim Abkühlen als Glas vor. Zum Teil könnten auch Bereiche metasilicatischer Zusammensetzung auftreten, welche auf Grund seines höherliegenden Schmelzpunktes zur Natriummetasilicatbildung führten. Temperversuche an Soda-Quarz-Gemengen technischer Körnung über längere Zeit zeigten, daß sich Natriummetasilicat auch unterhalb von 850 °C bilden kann. Das Verschwinden des Natriummetasilicats ist abhängig von der Art der verwendeten Soda. Die feinkörnigere und damit besser verteilte leichte Soda verursachte wahrscheinlich eine feinere Verteilung des Natriummetasilicats, welches daher auch leichter mit seiner Umgebung reagieren konnte und ab 910 °C nicht mehr nachzuweisen ist. Hingegen könnten, hervorgerufen durch die gröbere schwere Soda, die Natriummetasilicatbereiche größer sein und so zu ihrer teilweisen Erhaltung bis etwa 970 °C beitragen. Wie gezeigt, konnte die Natriummetasilicatbildung ganz unterdrückt werden, wenn nur Soda mit einem Korndurchmesser von $< 100 \mu\text{m}$ verwendet und der Soda-Anteil durch größere Doppelcarbonatbildung unterhalb des Schmelzpunktes verkleinert wurde.

Die Glasbildung war optisch ab etwa 860 °C nachgewiesen worden und kann, wie schon erwähnt, auf die Bildung einer stark SiO_2 -haltigen Schmelze zurückgeführt werden.

Bis etwa 950 °C (zuletzt treten nur nicht-identifizierte Phasen auf) ist die Bildung von Reaktionsprodukten beendet. Darüber hinaus scheinen sich, abgesehen vom Cristobalit, keine neuen Phasen mehr zu bilden. Das bedeutet, daß die Gemengereaktionen bis dahin

abgeschlossen sind und bei höheren Temperaturen nur noch Restauflösung stattfindet.

Für die Cristobalitbildung kommen zwei Möglichkeiten in Betracht. Entweder ist diese Phase durch Umwandlung aus Quarz entstanden, oder sie kann sich, wie WILLIAMSON und GLASSER (1966) [11] zeigten, aus SiO_2 -reichen Schmelzen ausgeschieden haben.

Auch aus der Untersuchung der Gemengeproben aus den technischen Glaswannen und dem Vergleich mit den Laborproben lassen sich einige Aussagen machen. Die Unterschiede im Auftreten der Neubildungen zeigen, daß es schwer ist, technischen Bedingungen in Laborversuchen nahe zu kommen. Zum anderen weist das Fehlen bzw. der geringe Anteil der neugebildeten Phasen in den technischen Gemengeproben darauf hin, daß zumindest in den untersuchten Glaswannen in der Hauptsache Dissoziations- und Lösungsvorgänge stattfinden. Reaktionsvorgänge, die zur Bildung von intermediären Phasen führen, spielen keine oder nur eine sehr untergeordnete Rolle. Dabei kann die Bildung von Doppelcarbonat durch Verwendung zu grobkörnigen Kalkes oder Dolomit oder durch Vorgänge während des Mischens und Transports verhindert werden. Das Fehlen der Bildung von Natriummetasilicat und des Hauptteils der nicht identifizierten Phasen muß hingegen durch Vorgänge im Gemengeproben während des Aufheizens erklärt werden. In Frage käme eine Durchmischung der Schmelzanteile durch freiwerdendes CO_2 , durch welche evtl. die Natriummetasilicatbildung verhindert werden kann. Auch muß eine zu ungünstige Temperaturverteilung im Gemengeproben in Betracht gezogen werden, durch die bestimmte Temperaturbereiche zu schnell durchlaufen werden, um die Bildung von Reaktionsprodukten zuzulassen. Messungen des elektrischen und Wärmeleitvermögens von Glasgemengen und Glaschmelzen von KRÖGER (1960) [12] zeigten, daß die Wärmeleitfähigkeit beim Auftreten von Schmelzanteilen stark ansteigt. Das könnte im Falle des Sodaschmelzpunktes dazu führen, daß der anschließende Temperaturbereich der Na-Metasilicatbildung zu schnell durchfahren wird.

Ein Vergleich der Untersuchungsergebnisse mit den bisher erschienenen Arbeiten über die Reaktionsprodukte in Glasgemengen bestätigt einige der früher gefundenen bzw. vermuteten Reaktionen. So konnte die Doppelcarbonatbildung bestätigt werden, ebenso das Auftreten von $\text{Na}_4\text{CaSi}_3\text{O}_9$. Die verbleibenden Unterschiede können darauf beruhen, daß einige der früher getroffenen Annahmen über das Auftreten von Reaktionsprodukten nicht durch exakte Identifizierung der Phasen untermauert werden konnten. Zum Teil können auch die andersartigen Versuchsbedingungen (hauptsächlich längeres Tempern bei verschiedener Temperatur) zu unterschiedlichen Ergebnissen geführt haben.

Eine von HOWARTH u. Mitarbeitern (1933) [13] durchgeführte Untersuchung an Soda-Quarz-Gemengen führte zu der Annahme einer Bildung von Natriumsilicaten mit Na_2O -Gehalten höher als Natriumdisilicat (evtl. sogar Natriumorthosilicat). Vergleiche der Röntgenreflexe von Natriumorthosilicat und Natriumpyrosilicat (KAUTZ, MÜLLER und SCHNEIDER [14]) mit den nicht identifizierten Linien gaben keine genügende Übereinstimmung. Nur das Natriummetasilicat wurde wie beschrieben gefunden.

5. Zusammenfassung

Gemengeproben technischer Zusammensetzung und Korngrößenverteilung von Quarz, Soda und Kalk (bzw. Dolomit) wurden in einem Gradientenofen mit 10 und 15 grd/min auf 400 bis 1100 °C aufgeheizt und im Hinblick auf ihre Reaktionsprodukte untersucht. Die Untersuchung mußte auf Grund der Feinkörnigkeit der Neubildungen hauptsächlich auf die röntgenografische Analyse mit einer Guinier-Pulver-Kammer beschränkt bleiben. Als sichere Neubildungen konnten nachgewiesen werden: $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ als Reaktionsprodukt von Soda mit feinkörnigem Kalk (bzw. Dolomit) im Temperaturbereich von ungefähr 500 °C (bei Dolomit 580 °C) bis etwa 835 °C und das ternäre Metasilicat $\text{Na}_4\text{CaSi}_3\text{O}_9$, zwischen etwa 790 und 1100 °C. Letzteres könnte z. T. einer Reaktion des Na-Ca-Doppelcarbonats mit Quarz entstammen, ist zum großen Teil aber das Reaktionsprodukt von Soda, Kalk und Quarz. Weiterhin bildete sich Natriummetasilicat als Reaktionsprodukt von Soda und Quarz im Temperaturbereich von 850 °C bis 910 °C bei Verwendung leichter und 970 °C bei Verwendung schwerer Soda. Das Erscheinen von nicht gedeuteten Linien in den Röntgendiagrammen im Bereich von 760 bis etwa 950 °C (die Linien bleiben z. T. bis 1100 °C erhalten) weist auf die Bildung von mehr als einem noch nicht identifizierten binären oder ternären Silicat hin. Zusätzlich traten MgO und CaO als Dissoziationsprodukte des Dolomits bzw. Calcits sowie Cristobalit auf. Bei Zimmertemperatur glasig erstarrte Schmelze bildete sich oberhalb des Schmelzpunktes von Soda ab etwa 860 °C.

Ein Vergleich der Laborergebnisse mit der Untersuchung von Proben, die den Gemengeproben von Glaswannen der Glashütten in Achern und der Detag in Weiden entnommen worden waren, zeigte Unterschiede im Auftreten der Neubildungen. Röntgenlinien von Doppelcarbonat und Natriummetasilicat sowie der Hauptteil der nicht identifizierten Linien konnten in den Glaswannen-Proben nicht gefunden werden. Nähere Untersuchungen ergaben, daß das Fehlen von Doppelcarbonat im Falle der Proben aus der Glaswanne der Detag (Weiden) auf zu grobe Körnung des Dolomits und bei denen der Glashütte Achern auf Vorgänge während des Mischens oder des Transports zurückzuführen waren. Für das Fehlen der übrigen Phasen müssen Vorgänge im Gemengeproben beim Aufheizen verantwortlich gemacht werden.

Der Vorschlag zur Durchführung dieser Untersuchung stammt von dem Fachausschuß III der Deutschen Glastechnischen Gesellschaft. Den beteiligten Mitgliedern dieses Ausschusses sowie Herrn Prof. Dr. H. WONDRAUSCHEK danken die Autoren für diese Anregung und fördernde Diskussion.

Der Hüttentechnischen Vereinigung der Deutschen Glasindustrie wird für die Bereitstellung der Mittel gedankt, die diese Untersuchung ermöglicht haben. Den Glashütten Achern, Delog, Gelsenkirchen, und Detag, Weiden, danken die Autoren für die Überlassung der Rohmaterialien und den Herren Dr. P. EMER (Glashütte Achern), Dr. L. MERKER (Delog, Gelsenkirchen) und Dr. E. G. WINTER (Detag, Weiden) für ihre freundliche Beratung und Hilfe bei der Probenahme in den Glaswannen. Wichtige Anregungen gab bei der Planung der Untersuchungen Herr Prof. Dr. C. KRÖGER, Aachen.

6. Literatur

- [1] KAUTZ, K.: Die Bildung von Reaktionsprodukten beim Aufheizen von Glasgemengen: Untersuchungen in den Systemen $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CO}_2$, $\text{SiO}_2\text{-CaO-CO}_2$ und $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO-CO}_2$ (mit Anwesenheit von MgO). — Eine Literaturzusammenstellung. Glastechn. Ber. **42** (1969) Nr. 6, S. 244–250.
- [2] TAMMANN, G. und OELSEN, G.: Die Reaktionen beim Zusammenschmelzen von Glassätzen. Z. anorg. allg. Chem. **193** (1930) S. 245–269. [Ref. Glastechn. Ber. **9** (1931) S. 358.]
- [3] KNAPP, O.: Die chemischen Umsetzungen beim Schmelzen der Soda-Erdalkali-Gläser. Keram. Rdsch. **41** (1933) S. 280–281, 298–299, 310–312. [Ref. Glastechn. Ber. **12** (1934) S. 390.]
- [4] KRÖGER, C. und BLÖMER, J.: Über die Systeme Alkali-oxid-CaO- $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CO}_2$. Über die Phasenneubildungen bei den unter Schmelzbildung verlaufenden Untersuchungen im System $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2\text{-CO}_2$. Z. anorg. allg. Chem. **280** (1955) S. 51–64. [Ref. Glastechn. Ber. **30** (1957) S. 96.]
- [5] KRÖGER, C.: Gemengereaktionen und Glasschmelze. Köln und Opladen: Westdt. Verl. 1956. (Forschungsber. d. Wirtschafts- und Verkehrsminist. Nordrh.-Westf. Nr. 315.)
- [6] WILBURN, F. W., METCALFE, S. A. und WARBURTON, R. S.: DTA, DTGA and high temperature microscopy of reaction between the major components of a sheet glass batch. Glass Technol. **6** (1965) S. 107–114.
- [7] BEYERSDORFER, K. und HAMMER, J.: Ein Temperaturgradientenofen für Temperaturen bis 1200 °C. Ber. Dt. keram. Ges. **42** (1965) S. 44–49
- [8] HOFFMANN, N.: Ein Heizaufsatz für die Precession-Kamera und seine Anwendung für die Untersuchung der Modifikationen des $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$. Dipl.-Arb. TH Karlsruhe 1969.
- [9] NIGGLI, P.: Gleichgewichte zwischen TiO_2 und CO_2 sowie SiO_2 und CO_2 in Alkali-, Kalk-Alkali- und Alkali-Aluminatschmelzen. Z. anorg. allg. Chem. **98** (1916) S. 241.
- [10] BILLHARDT, H. W.: Phasenbildungen im System Soda-Kalk. Glastechn. Ber. **42** (1969) Nr. 7, S. 272–276.
- [11] WILLIAMSON, J. und GLASSER, F. P.: The crystallisation of $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2 \text{SiO}_2\text{-SiO}_2$ glasses. Physics Chem. Glasses **7** (1966) S. 127–138. [Ref. Glastechn. Ber. **40** (1967) S. 315.]
- [12] KRÖGER, C.: Das elektrische und Wärmeleitvermögen von Glasgemengen und Glasschmelzen. Köln und Opladen: Westdt. Verl. 1960. (Forschungsber. d. Landes Nordrh.-Westf. Nr. 863.)
- [13] HOWARTH, J. T., MASKILL, W. und TURNER, W. E. S.: The rate of reaction between silica and sodium carbonate at different temperatures and the process of vitrification. J. Soc. Glass Technol. **17** (1933) S. 25–49. [Ref. Glastechn. Ber. **13** (1935) S. 99.]
- [14] KAUTZ, K., MÜLLER, G. und SCHNEIDER, W.: Gitterkonstanten und Raumgruppen von Natriumortho- (Na_4SiO_4) und Natriumpyrosilicat ($\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7$). (In Vorbereitung.) (49883)

DK 541.12.01-162:546.655'284-162:546.655'34'284-162:666.113'655'34'284

Kristalline Phasen und Gläser im System $\text{Li}_2\text{O-CeO}_2$ ($\text{CeO}_{1,5}$)- SiO_2

Von GERHARD BAYER, JÜRGEN FELSCHE und WERNER HIRSIGER, Zürich

(Mitteilung aus dem Institut für Kristallographie und Petrographie der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich)

(Eingegangen am 19. Mai 1969)

Die hier beschriebenen Untersuchungen wurden in erster Linie mit dem Ziel durchgeführt, die Frage der Existenz von kristallinen Cersilicaten und Lithium-Cersilicaten zu klären. Ferner sollte der glasbildende Bereich abgegrenzt und das Auftreten der kristallinen Phasen in diesem Bereich des ternären Systems ermittelt werden. Der Löslichkeit des CeO_2 und der Oxydationsstufe des Cerions galt hierbei die besondere Aufmerksamkeit.

Die Verwendung des CeO_2 als Zusatz zu Gläsern ist verschiedentlich beschrieben worden (siehe z. B. SALMANG [1], EITEL [2], WEYL [3], SCHOLZE [4]). Kleine Zusätze von CeO_2 können z. B. die Verfärbung von Gläsern durch Strahlungseinwirkung verhindern, sie wirken in Glasschmelzen infolge Sauerstoffabgabe bei höheren Temperaturen als Läuterungsmittel und infolge Ionenumladung wie $\text{Ce}^{4+} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Ce}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$ als chemisches Entfärbungsmittel (LOEFFLER [5]). Andererseits können Gläser besonders durch Kombination von CeO_2 mit TiO_2 intensiv gelb bis orange gefärbt werden. Die starke UV-Absorption der ceroxidhaltigen Gläser hat zur Entwicklung verschiedener Schutzgläser geführt. Als weitere, neue Anwendung ist der Zusatz von kleinen Mengen CeO_2 zu fotosensitiven Gläsern in Kombination mit leicht reduzierbaren Ionen der kolloidal löslichen Metalle Kupfer, Silber, Gold zu erwähnen. Nach dem Einschmelzen bei hohen Temperaturen liegen folgende Ionenspezies vor: $\text{Ce}^{3+} + \text{Cu}^+$ (Ag^+ , Au^+), die bei der späteren UV-Bestrahlung bei tieferen Temperaturen in $\text{Ce}^{4+} + \text{Cu}$ (Ag , Au) übergehen. Durch Ausscheidung der kolloidalen Metallpartikel färbt sich dann das Glas in den belichteten Bereichen rot (Cu , Au) bzw. gelb (Ag).

Wie aus dieser kurzen und keineswegs vollständigen Aufzählung ersichtlich ist, spielt bei den meisten dieser Anwendungen der Wertigkeitszustand des Cers eine ausschlaggebende Rolle. Es wurde verschiedentlich be-

richtet, daß Ce^{4+} bei Temperaturen über 1400 °C allmählich instabil wird und in Ce^{3+} übergeht. Das Gleichgewicht $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ hängt in Gläsern von der Temperatur, Atmosphäre, chemischen Zusammensetzung (vor allem Alkali- bzw. SiO_2 -Konzentration), aber auch von der CeO_2 -Konzentration ab. Ausführliche Untersuchungen in dieser Richtung — wenn auch beschränkt auf CeO_2 -Konzentrationen unter 1 Gew.-% — wurden von PAUL und DOUGLAS [6] beschrieben.

An kristallinen Verbindungen in den binären Randsystemen sind die Lithiumsilicate Li_4SiO_4 , Li_2SiO_3 , $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ bereits bekannt. Dagegen liegen über die beiden anderen Systeme $\text{Li}_2\text{O-CeO}_2$ ($\text{CeO}_{1,5}$) und $\text{SiO}_2\text{-CeO}_2$ ($\text{CeO}_{1,5}$) bisher keine Versuchsergebnisse vor. Erst im Rahmen dieser Arbeit wurden die Cer(III)-Silicate $\text{Ce}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ und $\text{Ce}_{4,67}[\text{SiO}_4]_3\text{O}$ gefunden, eindeutig kristallografisch charakterisiert und strukturell beschrieben (FELSCHE und HIRSIGER [7], FELSCHE [8]).

Im folgenden soll nun über weitere Untersuchungsergebnisse vor allem im ternären System berichtet werden, über kristalline Verbindungen und über das Kristallisationsverhalten der erschmolzenen Gläser.

1. Experimentelles

Die hergestellten Proben — kristalline Phasen und Gläser — sind entsprechend ihrer Zusammensetzung in