

DK 666.1.031.13:541.124:666.113.33'284'264:666.113.41'284'264:666.113.41'33'284'264:016

## 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 $\text{MgO}$ ) — eine Literaturzusammenstellung\*

Von KARL KAUTZ, Karlsruhe

(Mitteilung aus dem Mineralogischen Institut der Universität (Techn. Hochschule) Karlsruhe)

(Eingegangen am 20. Februar 1969)

Die vorliegende Literatursammlung wurde auf Anregung des Fachausschusses III der Deutschen Glastechnischen Gesellschaft durchgeführt. Sie soll einen Überblick über die Untersuchungen geben, die bis Dezember 1968 über die Reaktionen in Glasgemengen (besonders im Hinblick auf die Bildung von Reaktionsprodukten) durchgeführt worden sind. Arbeiten über die Reaktionskinetik sind nur dann berücksichtigt worden, wenn darin Hinweise auf die Reaktionsprodukte enthalten waren. Arbeiten über Reaktionsgleichgewichte sind in diese Literatursammlung nicht mit einbezogen worden, da in technischen Glasgemengen die Einstellung von Gleichgewichten nicht erwartet werden kann.

Die Ergebnisse der einzelnen Arbeiten sind z. T. widersprüchlich. Es wird jedoch kein eigener Kommentar gegeben.

Die Literaturzitate sind weitgehend chronologisch geordnet. Zwei Zusammenstellungen am Schluß der Arbeit geben eine Übersicht über die verwendeten Gemengarten und die angewendeten Verfahren in den verschiedenen Arbeiten.

Seit mehr als 100 Jahren werden Untersuchungen über die Reaktionen durchgeführt, welche in Glasgemengen stattfinden. Dabei behandelt ein Teil der Arbeiten nur binäre Gemenge, während etwa die Hälfte der Verfasser sich mit den Reaktionen in ternären Gemengen befaßt. Gute Ergebnisse wurden in bezug auf die Temperaturen erzielt, bei denen Reaktionen zwischen den einzelnen Komponenten stattfinden, und über die Geschwindigkeiten, mit denen die Reaktionen ablaufen; weniger gut bekannt sind die Reaktionsprodukte, d. h. die kristallinen Phasen, die sich durch die Reaktionen der einzelnen Komponenten Neubilden. Es blieb in den meisten Fällen bei Vermutungen über die Zusammensetzung der Neubildungen, nur selten wurde der Versuch gemacht, diese Phasen direkt, z. B. optisch oder röntgenografisch, zu bestimmen.

Als Methoden zur Untersuchung der Gemengereaktionen wurden angewendet: quantitative chemische Analyse der Reaktionsprodukte und der freiwerdenden Gase, Gasdruckmessungen über reagierenden Gemengen, elektrische und Wärmeleitfähigkeitsmessungen, Bestimmung der Haltepunkte von Aufheizkurven in der älteren Literatur und Differentialthermoanalyse in der neueren, Thermogravimetrie, Mikroskopie, insbesondere die Verwendung von Hochtemperaturmikroskopen sowie qualitative und quantitative röntgenografische Bestimmungsmethoden.

1930 wurde von TURNER [1] ein Überblick über die bis dahin erschienene Literatur gegeben, welche sich mit Reaktionen zwischen den glasbildenden Rohstoffen beschäftigt hatte. Allerdings litten die ältesten Untersuchungen — die erste wurde bereits 1857 durchgeführt — darunter, daß die Versuchstemperaturen nur geschätzt und die benutzten Apparaturen und Verfahren nicht näher beschrieben wurden. Auch beschränkten sich die Untersuchungen fast ausschließlich auf die Reaktionen zwischen Quarz und Soda. Erst mit einer Arbeit von NIGGLI (1914) [2] über die Reaktionen zwischen  $\text{SiO}_2$  und Alkalicarbonaten (allerdings unter Gleichgewichtsbedingungen) begannen exakte Bearbeitungen der zur Glasbildung führenden Reaktionsvorgänge.

Bis zur Untersuchung von TAMMANN und OELSEN (1930) [3] waren technische Gegebenheiten (d. h. Zusammensetzung des Gemenges, Korngröße und Aufheizgeschwindigkeiten) nicht berücksichtigt worden. Die genannten Verfasser heizten in Anlehnung an die Tech-

nik Gemenge bestimmter Zusammensetzung aus Quarz, Soda und Kalk (in gepulverter Form) mit 10 grd/min auf und schlossen aus den Abweichungen in den aufgenommenen Erhitzungskurven auf die Bildung von  $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$  (des sogenannten Doppelcarbonats) im Bereich von 600 bis 830 °C und auf eine Reaktion desselben mit  $\text{SiO}_2$  zu  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  (Natriummetasilicat) und  $\text{CaSiO}_3$  (Wollastonit). Die Untersuchung von Gemengen aus Soda und Quarz zeigte eine erste Reaktion bei 780 °C, die durch Na-Metasilicatbildung erklärt wurde, während sich in Gemengen von Kalk und Quarz außer der thermischen Zersetzung des  $\text{CaCO}_3$  nur Wollastonit bei 1010 °C bilden sollte.

Ebenfalls 1930 (siehe dieselben Verfasser 1931) stellten HOWARTH und TURNER [4, 5] durch Messung des Zersetzungsdruckes über tempernden Gemengen von  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  fest, daß eine Reaktion zwischen den beiden Komponenten bereits zwischen 350 und 400 °C einsetzt und daß eine Erhöhung des Quarzanteils die Reaktionen beschleunigt.

1932 untersuchten MASKILL, WHITING und TURNER [6] das Reaktionsverhalten von Quarz und Kalk im Temperaturbereich zwischen 500 und 900 °C bei Atmosphärebedingungen und stellten fest, daß zwar keine Reaktionsprodukte auftraten, die Anwesenheit von Quarzkörnern jedoch die thermische Zersetzung von  $\text{CaCO}_3$  beschleunigt; ein gleiches Ergebnis wurde beim Ersatz des Quarzes durch Goldkörner erhalten.

1933 führte KNAPP [7] eine Untersuchung der Reaktionen an Glasgemengen durch, die sowohl in bezug auf die Zusammensetzung (Quarz, Soda und Dolomit mit einem geringen Barytzusatz) und Korngrößen als auch auf die Ofenatmosphäre (Stadtgas-Preßluft-Gemisch) den technischen Verhältnissen eines Hafenofens angenähert worden war. Die Ergebnisse sind Rückschlüsse aus den Erhitzungskurven und den chemischen Analysen der wasserlöslichen Anteile der reagierten Gemenge. Unterhalb von 800 °C wird außer der  $\text{CO}_2$ -Abgabe nur die Bildung von Soda-Erdalkali-Doppelcarbonaten und -oxiden angenommen, während die Bildung von Alkali- und Erdalkalisilicaten nur oberhalb von 1000 °C vollständig abgelaufen sein soll.

\*) Teil eines in Arbeit befindlichen Fachausschußberichtes der DGG, Fachausschuß III: Schmelze und Formgebung des Glases.

Gleichfalls 1933 bestimmten HOWARTH, MASKILL und TURNER [8] die Reaktionsgeschwindigkeiten zwischen Quarz und Soda in Gemengen der Zusammensetzungen 1:1, 2:1, 3:1 und 4:1 bei den Temperaturen 650, 700, 750 und 800 °C durch Analyse der wasserlöslichen Reaktionsprodukte. Danach reagiert das Gemenge der Zusammensetzung 3:1 am schnellsten bei 800 °C (90 min), während bei den anderen Temperaturen das Gemenge 4:1 am schnellsten abreagiert ist. Sie stellten weiterhin eine Versinterung ab 700 °C fest und schlossen aus den Untersuchungsergebnissen, daß sich als Reaktionssäume um die Quarzkörner Na-reichere Silicate als das Natriumdisilicat (evtl. sogar das Orthosilicat) bilden.

1934 veröffentlichte TURNER [9] eine Zusammenstellung der von ihm und seinen Mitarbeitern bis dahin durchgeführten Versuche. Bei Atmosphärebedingungen hängt die Zersetzungstemperatur von Calcit von der Korngröße ab, die Zersetzung beginnt bereits bei 500 °C und ist bei längerem Tempern bereits bei 600 °C beendet. Es muß allerdings darauf hingewiesen werden, daß ohne Messung des  $\text{CO}_2$ -Partialdruckes Angaben über die Zersetzung von  $\text{CaCO}_3$  fraglich sind. Die Dissoziation reiner Soda beginnt ab 980 °C und ist beendet bei 1750 °C. Sie wird jedoch durch Reaktion mit  $\text{SiO}_2$  beschleunigt. Weiterhin wurden Gemenge der Zusammensetzung Soda-Quarz 2:1 bis 1:4 getempert. Festkörperreaktionen wurden ab 390 °C festgestellt, die oberhalb von 800 °C sehr schnell verlaufen. Schmelzbildung tritt erst ab 825 °C auf. Für Soda-Kalk-Quarz-Gemenge wurde ermittelt, daß zwischen 700 und 750 °C  $\text{CO}_2$  durch Reaktion von Soda und Quarz frei wird, während Kalk-Quarz-Reaktionen erst über 1000 °C auftreten. Das bedeutet, daß in der Hauptsache die gleichen Reaktionen zwischen den Komponenten ablaufen wie in Soda-Quarz-, bzw. Kalk-Quarz-Gemengen allein.

Im gleichen Jahr erschien von HOWARTH, SYKES und TURNER [10] eine Arbeit über die Reaktionsgeschwindigkeiten in ternären Gemengen. Gemenge der Zusammensetzung Soda-Kalk-Quarz 1:1:1 bis 1:1:8 wurden im Bereich von 600 bis 1400 °C erhitzt, wobei sichere Ergebnisse nur bis 900 °C erhalten wurden. Die Verfasser stellten zunehmende Reaktionsgeschwindigkeiten mit steigender Temperatur und höheren  $\text{SiO}_2$ -Gehalten fest. Bis 760 °C soll in der Hauptsache nur Calcitzersetzung stattfinden, oberhalb dieser Temperatur sollen Soda-Quarz-Reaktionen hinzukommen. Die Untersuchungen ergaben weiterhin kürzere Reaktionszeiten bei chemisch reinem Ausgangsmaterial als bei technischem.

1935 erschienen zwei Veröffentlichungen von POLE und TAYLOR [11] und TAYLOR und WILLIAMS [12], die sich mit Festkörperreaktionen zwischen Carbonaten und Oxiden (u. a.  $\text{SiO}_2$ ) und ihren Geschwindigkeiten beschäftigten. Ihre Untersuchungen, die nur zum kleinen Teil für die Erforschung der Glasgemenge-Reaktion von Interesse sind, brachten keine neuen Ergebnisse gegenüber den bisher referierten Arbeiten.

1937 veröffentlichte KRÖGER [13] eine Literaturzusammenstellung der bis dahin erschienenen Arbeiten über die Gleichgewichte, Reaktionsgeschwindigkeiten und ihre Beziehungen zum Glasschmelzprozeß in den ternären Systemen Alkalioxid-CaO-SiO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>.

Ebenfalls 1937 wurden von STANWORTH [14] die  $\text{CO}_2$ -Drucke über tempernden Gemengen gemessen und Rückschlüsse auf den Ablauf der Reaktionen gezogen.

Die Angaben über die Dissoziation und die Reaktionen der Carbonate mit  $\text{SiO}_2$  stellen keine Neuerungen gegenüber den früheren Ergebnissen dar. Erwähnenswert ist nur, daß bei Verwendung von Gemischen aus Natrium- und Calciumcarbonat die thermische Zersetzung des Calcits auf Grund der Doppelcarbonatbildung langsamer ist als bei Erhitzung von Calcit allein. Auf die Reaktionsprodukte wird weiter nicht eingegangen.

Eine Arbeit von PRESTON und TURNER [15] im Jahre 1940 beschäftigte sich u. a. mit dem Einfluß der Temperatur auf die zur Schmelze führende Reaktionsgeschwindigkeit. Es wurde das Glasgemenge der Zusammensetzung (in %): 73,5  $\text{SiO}_2$ , 10,0  $\text{CaO}$  und 16,5  $\text{Na}_2\text{O}$  zwischen 1100 und 1450 °C getempert und die Zeit ermittelt, in der das gesamte Gemenge geschmolzen war. Es ergab sich eine Verdoppelung der Schmelzgeschwindigkeit bei Erhöhung der Temperatur um 50 grd.

Durch Messung des freiwerdenden  $\text{CO}_2$  aus tempernden Gemengen und Analyse der löslichen Kieselsäure untersuchten 1943 GIBSON und WARD [16] die Reaktionen zwischen Soda und Quarz zwischen 726 und 805 °C. Sie fanden Festkörperreaktionen zwischen Soda und Quarz ohne Schmelzbildung und vermuteten die Bildung von Natriumorthosilicat im Falle eines genügend großen Angebots von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und eine Bildung „einer Reihe von Silicationen als intermediäre Bildungen zwischen dem Natriummeta- und dem Orthosilicat durch Reaktion des ersteren mit Soda“.

1948 erschien von KRÖGER [17] eine Veröffentlichung als Nachtrag und Literaturergänzung zu der 1937 durchgeführten Literatursammlung und 1949 [18] eine Diskussion der Reaktionsgeschwindigkeiten in abreagierenden Gemengen von Alkalioxid-CaO-SiO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>.

Auch DANILTSCHENKO und REPA [19] beschäftigten sich 1950 mit der Messung der Reaktionsgeschwindigkeit von Quarz in Glasschmelzen und 1952 (REPA und DANILTSCHENKO [20]) mit den Reaktionen in Gemengen von Soda und Quarz. Sie fanden beim Aufheizen des Gemenges als erstes eine Bildung von Natriummetasilicat, welches bei Na-Überschuß zu Natriumorthosilicat reagiert. Natriumdisilicat hingegen wird gebildet durch Reaktion des Metasilicats mit überschüssiger Kieselsäure. Die Glasbildung beginnt mit Lösung überschüssiger Kieselsäure in Natriumdisilicatschmelzen. Der Temperaturverlauf, aufgetragen gegen die Menge des gelösten  $\text{SiO}_2$ , zeigt, daß die Grenze der Sättigung der Schmelze mit  $\text{SiO}_2$  mit steigenden Temperaturen sich zu höheren  $\text{SiO}_2$ -Werten verschiebt und jeweils bei 1050, 1250, 1350 und 1450 °C erreicht ist.

1952 veröffentlichte KRÖGER [21] (z. T. unter Mitarbeit von ZIEGLER) seine Untersuchungsergebnisse über die Geschwindigkeiten der Reaktionen im System  $\text{Na}_2\text{O}$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{CO}_2$ . Bestimmung der freiwerdenden  $\text{CO}_2$ -Menge und elektrische Leitfähigkeitsmessungen an tempernden Soda-Quarz-Gemengen der Zusammensetzungen 1:1 bis 1:4 im Temperaturbereich von 805 bis 945 °C wurden durchgeführt. Es wurde eine starke Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit oberhalb des Sodaschmelzpunktes festgestellt und eine Erhöhung der Geschwindigkeit durch Vergrößerung des Quarz-Soda-Verhältnisses. Weiterhin wurde der Einfluß des  $\text{CO}_2$ -Druckes ermittelt. Bei 890 °C beeinflusst der  $\text{CO}_2$ -Druck die Menge des im Gemenge verbleibenden  $\text{CO}_2$ ; Erniedrigung des  $\text{CO}_2$ -Druckes bei 809 °C erhöht die Reaktionsgeschwindigkeit,

und bei 865 °C zeigt die Erhöhung des CO<sub>2</sub>-Druckes von 0,1 auf 0,5 atm nur eine geringe, auf 1 atm eine starke Erniedrigung der Geschwindigkeit.

Eine weitere, 1952 erschienene Arbeit von DANILTSCHENKO [22] befaßte sich mit der Ermittlung der Geschwindigkeit der Quarzkornauflösung. Es wurde dabei festgestellt, daß eine Änderung der Zusammensetzung des Gemenges die Glasbildung stärker beeinflußt als eine Temperaturerhöhung.

1953 beschäftigten sich KRÖGER und ZIEGLER [23] mit der Geschwindigkeit der Umsetzung von Natriumdisilicat-Soda-Gemischen. Es zeigte sich, daß Soda und Natriumdisilicat bei 809 und 823 °C langsamer miteinander reagieren als Soda-Quarz-Gemische derselben Korngröße; das bedeutet, daß die Diffusion von Na<sub>2</sub>O die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt. Weiterhin wurden die Bildung von Natriummetasilicat und eine Schmelzbildung ab 830 °C beobachtet.

1953 wurden von ABD-EL-MONEIM ABOU-EL-AZM und MOORE [24, 25] und von ABD-EL-MONEIM ABOU-EL-AZM [26] allein eine Reihe von Arbeiten veröffentlicht, welche sich in der Hauptsache mit der Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeiten in binären und ternären Gemengen beschäftigten; auch auf theoretische Grundlagen der Reaktionsgeschwindigkeiten wurde eingegangen. Für die Untersuchungen wurden Proben bestimmter Zusammensetzung aufgeheizt und die restlichen kristallinen SiO<sub>2</sub>-Phasen qualitativ und quantitativ röntgenografisch bestimmt. Dabei wurde im Temperaturbereich von 900 bis 1400 °C gearbeitet und als Reaktionsbildungen Wollastonit, Na<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub>, Tridymit, Cristobalit und CaO gefunden. Weiterhin wurde festgestellt, daß ein geringer Kalk-Zusatz zu Soda-Quarz-Gemengen und ein geringer Soda-Zusatz zu Quarz-Kalk-Gemengen die Reaktionsgeschwindigkeiten erhöhen.

Gleichfalls 1954 veröffentlichten MERRIN und COLE [27] einen Beitrag zur Untersuchung von Glasgemengereaktionen, in der Hauptsache ein Überblick über die Methoden zur Untersuchung der Reaktionskinetik.

Eine weitere Arbeit über die Reaktionsgeschwindigkeiten im System Na<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> erschien 1954 von KRÖGER und ZIEGLER [28]. Gemenge von Soda-Kalk-Quarz im Verhältnis 1:1:2 wurde im Bereich von 756 bis 856 °C getempert; es konnten eine stärkere CaCO<sub>3</sub>-Zersetzung als in reinen Kalk-Quarz-Gemengen und eine stärkere Reaktion unterhalb von 800 °C als in reinen Soda-Quarz-Gemengen beobachtet werden. Ein Ersatz der Carbonate durch Na<sub>2</sub>Ca(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> zeigte keinen Einfluß. Veränderung der Gemengezusammensetzung auf 1:1:2,4 hatte ebenfalls keinen Einfluß, auf 1:1:6 nur einen geringen Einfluß auf die Carbonatzersetzung, hingegen war der Einfluß bei Beendigung der Reaktionen bei 850 °C stärker. Bei Abänderung auf 1:1, 3:2 ergaben sich keine Unterschiede gegenüber 1:1:2, und eine Veränderung auf 1:2:3 zeigte erst ab 830 °C größere Reaktionsgeschwindigkeiten.

1955 temperten KRÖGER und BLÖMER [29] Gemische von Natriumdisilicat und Calcit, sowie Soda-, Kalk- und Quarz-Gemenge und Natriumdisilicat-Kalk-Quarz-Gemenge 90 min bei Temperaturen von 780 bis 860 °C und untersuchten die abgekühlten Proben qualitativ röntgenografisch. Es wurden die Phasenneubildungen Na<sub>2</sub>Ca(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub> und Na<sub>4</sub>CaSi<sub>3</sub>O<sub>9</sub> in ternären

Gemengen von Soda-Kalk und Quarz gefunden. Weiterhin wurde die Bildung von „festen Lösungen von CaCO<sub>3</sub> und Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>“ vermutet. Bei Verwendung von glasigem Natriumdisilicat konnte die Na<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub>-Bildung unterdrückt werden. Wichtige Schlüsse aus der Arbeit sind, daß als Erstschnmelzen nicht die eutektischen, sondern die peritektischen Schnmelzen auftraten, daß die Bildung der hauptsächlichen Reaktionsprodukte mehr von den Ausgangssubstanzen abhängt als von den Mischungsverhältnissen und daß die Phasenbildung „in stark kristallografisch gestörter Form auftritt, so daß hauptsächlich die Interferenzen höherer Ordnung beobachtet werden“.

Zwei weitere, 1955 erschienene Arbeiten von KRÖGER und MARWAN [30, 31] beschäftigten sich mit der Druckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeiten im System Na<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> (u. a. auch mit der Abhängigkeit der Dissoziationstemperatur von Na-Ca-Doppelcarbonat vom CO<sub>2</sub>-Druck) und den Reaktionsgeschwindigkeiten in Gemengen von nur Natriumdisilicat und Natriumdisilicat-Quarz-Gemischen mit Kalkstein. Dabei konnten beträchtlich höhere Reaktionsgeschwindigkeiten gemessen werden als für die entsprechend zusammengesetzten Gemenge von Soda-Kalk-Quarz. Bei Verwendung von Disilicatglas bildete sich nur die Verbindung Na<sub>4</sub>CaSi<sub>3</sub>O<sub>9</sub>, während sich bei Verwendung von kristallinem Natriumdisilicat sowohl Na<sub>4</sub>CaSi<sub>3</sub>O<sub>9</sub> als auch Na<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub> bildeten. Ersatz des Natriumdisilicats durch ein Glas der Zusammensetzung Na<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>7</sub> ergab höhere Reaktionsgeschwindigkeiten, die durch die Verwendung eines Sinters der Zusammensetzung Na<sub>2</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>13</sub> an Stelle des Na-Trisilicats noch erhöht werden konnten. Bei 760 °C findet sowohl in Disilicat-Kalk-Gemengen als auch in Soda-Quarz-Kalk-Gemengen eine Reaktion statt, die als die peritektische Reaktion N gedeutet werden kann, während eine Reaktion bei 780 °C nur in Gemengen von Soda-Kalk-Quarz auftritt, also dem Eutektikum Doppelcarbonat-Soda zugeschrieben werden muß.

MORIYA und SAKAINO [32] veröffentlichten 1955 (bereits 1953 in Venedig vorgetragen) eine Untersuchung der Reaktionsgeschwindigkeiten in Soda-Quarz-Gemengen, welche mit Hilfe einer Thermowaage und chemischer Analysen durchgeführt wurde, ohne neue Ergebnisse über den Reaktionsablauf zu bringen.

1956 wurden von KRÖGER [33] in einem Forschungsbericht die bis dahin von ihm und seinen Mitarbeitern durchgeführten Untersuchungen an Gemengereaktionen (hauptsächlich der Reaktionsgeschwindigkeiten) zusammenfassend dargestellt. Die in bezug auf die Reaktionen wichtigsten Untersuchungsergebnisse wurden durch Leitfähigkeitsmessungen, Bestimmung des CO<sub>2</sub>-Drucks und Analyse der freiwerdenden CO<sub>2</sub>-Menge und röntgenografische Analyse erhalten. Sie führten zu der Annahme einer Diffusion der Reaktionsteilnehmer ineinander bei den Erstreaktionen, als Folge derer kristalline Neubildungen, anomale feste Lösungen und eutektische Schnmelzen auftreten. Als erste Reaktion in ternären Gemengen von Soda-Kalk-Quarz wurde die Bildung des Na-Ca-Doppelcarbonats (Na<sub>2</sub>Ca(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) genannt, als nächstes eine Reaktion des Doppelcarbonats mit Quarz unterhalb von 760 °C, die zu einer festen Lösung führen soll, an deren Reaktionsfront sich zuerst Natriumdisilicat und dahinter Na<sub>2</sub>Ca<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>17</sub> (Devitrit) bilden sollen. 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 ein Eutektikum der Zusammensetzung  $3 \text{Na}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{CaCO}_3$ . Ein weiteres Eutektikum für Natriumdisilicat und Quarz wird für 790 °C angenommen. 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.

KITAIGORODSKI [34] berichtet 1957 über Reaktionen im Vierstoffsystem  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$ . Als Ausgangssubstanzen werden chemisch reines  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , analysenreines  $\text{CaCO}_3$  und  $\text{MgCO}_3$  und zerkleinerter Bergkristall im Verhältnis (in Gew.-%): 15,23  $\text{Na}_2\text{O}$ , 8,63  $\text{CaO}$ , 3,55  $\text{MgO}$  und 72,59  $\text{SiO}_2$  verwandt. Daneben wurden Dreistoffgemenge von  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  und  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $\text{SiO}_2$  erhitzt. Erhitzungsverlauf und Gewichtsverlust wurden registriert und die Reaktionsprodukte mikroskopisch untersucht. Danach verläuft die Glasbildung in dem Vierstoffgemisch folgendermaßen:

1. Bildung von  $\text{MgNa}_2(\text{CO}_3)_2$  unterhalb 300 °C
2. Beginn der Dissoziation des  $\text{MgCO}_3$  bei 300 °C
3. Beginn der Bildung von  $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$  unterhalb 400 °C
4. Beginn der Zersetzung von  $\text{CaCO}_3$  bei 420 °C
5. Reaktion  $\text{MgNa}_2(\text{CO}_3)_2 + 2 \text{SiO}_2 \rightarrow \text{MgSiO}_3 + \text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2 \text{CO}_2$  bei 340–620 °C
6. Reaktion  $\text{MgCO}_3 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{MgSiO}_3 + \text{CO}_2$  bei 450–700 °C
7. Reaktion  $\text{CaNa}_2(\text{CO}_3)_2 + 2 \text{SiO}_2 \rightarrow \text{CaSiO}_3 + \text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2 \text{CO}_2$  bei 585–900 °C
8. Reaktion  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{CO}_2$  bei 700–900 °C
9. Reaktion  $\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{CaSiO}_3 + \text{CO}_2$  bei 600–920 °C
10. Maximale Zersetzung der  $\text{MgCO}_3$  bei 620 °C
11. Eutektikum von Mg- und Na-Silicaten mit  $\text{SiO}_2$  und der Doppelcarbonate mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (Schmelzbildung) bei 780–880 °C
12. Maximale Zersetzung von  $\text{CaCO}_3$  bei 915 °C
13. Reaktion  $\text{MgO} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{MgSiO}_3$  bei 980–1150 °C
14. Reaktion  $\text{CaO} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{CaSiO}_3$  bei 1010–1150 °C
15. Reaktion  $\text{CaSiO}_3 + \text{MgSiO}_3 \rightarrow \text{CaSiO}_3 \cdot \text{MgSiO}_3$  bei 600–1200 °C
16. Auflösung der Quarzkörner und der Calcium- und Magnesiumsilicate in der Schmelze bei 1150–1200 °C

BOTWINKIN und SCHPILKOW [35] berichteten 1957 über optische Untersuchungen an auf 1320 °C aufgeheizten und abgeschreckten Gemengeproben von Soda, Kalk und Quarz. Sie unterschieden eine Silicatbildung, die zu ersten Schmelzen führt, und eine Glasbildung mit „Metacristobalit-Bildung“ als Übergangsphase. Sie erkannten Übergangszonen mit nach außen abnehmendem  $\text{SiO}_2$ -Gehalt um Quarzkörner und stellten fest, daß Gitterstörungen und im Gitter eingebaute Fremdstoffe des Quarzes beim Aufheizen innere Spannungen verursachen, die den Zerfall der Quarzkörner fördern und die Reaktionen beschleunigen.

Ebenfalls 1957 wurden von KRÖGER [36] weitere Ergebnisse zu den unter Schmelzbildung verlaufenden Festkörperreaktionen gebracht. Das Auftreten von

$\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$  und  $\text{Na}_4\text{CaSi}_3\text{O}_9$  wurde röntgenografisch bewiesen. Im gleichen Jahre veröffentlichten KRÖGER und MARWAN [37] Daten über die Abhängigkeit der Einschmelzzeit von der Art und Menge der Reaktionsprodukte. Es sollten die Faktoren festgestellt werden, die den physikalischen Lösungsprozeß bestimmen, der sich an die chemischen Reaktionen anschließt.

Auch 1957 erschien von REUMUTH und BUSS [38] eine Arbeit über die Erforschung der Reaktionsvorgänge mit dem Erhitzungsmikroskop, als erste einer Reihe, die 1959 und 1962 von BUSS [39, 40], 1962 von JEBSEN-MARWEDEL und BUSS [41] und 1963 von VIDAL [42] fortgesetzt wurde. Die wichtigsten Ergebnisse dieser Untersuchungen liegen in den optischen Betrachtungen von Reaktionsvorgängen und ihrer Zuordnung zu exakt gemessenen Temperaturen. Von VIDAL [42] wird an aufgeheizten Gemengen von Quarz und Soda festgestellt, daß sich ab 600 °C glänzende Oberflächen an den Quarzkörnern bilden, welche ab 780 °C zu Reaktionsrinden werden. Das bedeutet, daß Reaktionen zwischen Quarz und Soda bei diesen Temperaturen auftreten müssen.

1962 untersuchte RIEDEL [43] die Benetzung von Kalk und Quarz durch schmelzende Soda an Hand von Fotografien bei höheren Temperaturen. Die Versuche ergaben, daß  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und Na-Silicat unterschiedliches Verhalten beim Schmelzen auf Kalkplatten zeigen;  $\text{NaCO}_3$ -Schmelze wird in den Kalk „hineingesogen“, Na-Silicatschmelze benetzt ihn nur. Weiterhin wurde festgestellt, daß die Aufheizgeschwindigkeit und die Reaktionstemperatur einen Einfluß auf die Art der Soda-Kalk-Reaktion haben, ebenso wie auf die Soda-Kalk-Reaktion bei Anwesenheit von Quarz, bzw. auf die Soda-Quarz-Reaktion bei Anwesenheit von Kalk.

1958 beginnt mit Arbeiten von WILBURN und THOMASSON [44], WILBURN, THOMASSON und COLE [45] und OLDFIELD [46] eine Serie von Untersuchungen der Gemengereaktionen durch Differentialthermoanalyse und Thermogravimetrie, welche 1961 von WILBURN und THOMASSON [47] und 1965 von WILBURN, METCALFE und WARBURTON [48] fortgesetzt wurde. Besonders die letzte Arbeit gibt einen guten Überblick über die in binären und ternären Gemengen stattfindenden Reaktionen. So wurde festgestellt, daß bei 500 °C Soda mit Kalk und Dolomit zu Na-Ca-Doppelcarbonat reagiert, welches durch eine eutektische Schmelze bei 780 °C die Reaktion zwischen überschüssiger Soda und Quarz bei 850 °C beschleunigen soll. Der Quarzsand löst sich langsam in der Schmelze oberhalb von 850 °C. Reaktionen in Gemengen von Quarz und Kalk bzw. Dolomit wurden unterhalb von 1100 °C nicht festgestellt, außer den bekannten Dissoziationen der Carbonate. In Soda-Kalk-, bzw. Soda-Dolomit-Gemengen wurde eine Na-Ca-Doppelcarbonat-Bildung ab 550 °C festgestellt. Na-Ca-Doppelcarbonat bildet ein Eutektikum bei 780 °C mit Soda-Kalk-Mischkristallen. Das restliche Doppelcarbonat soll bei 812 °C schmelzen. In Doppelcarbonat-Quarzsand-Mischungen sollen bei 788 und 875 °C Schmelzen entstehen.

1962 veröffentlichten HARRINGTON, HUTCHINS und SHERMAN [49] eine Arbeit über isotherme gravimetrische Analysen zur Reaktionskinetik von Alkali-carbonat- $\text{SiO}_2$ -Gemischen und chemische und röntgenografische Analysen der Reaktionsprodukte. Als Reaktionsprodukt von  $\text{SiO}_2$  mit Soda wird Natrium-

metasilicat vermutet. Weiterhin wird festgestellt, daß Soda mit Kieselglas schneller reagiert als mit Quarz.

### Zusammenfassung

Das Auftreten der Reaktionsneubildungen in Glasgemengen in Abhängigkeit von der Temperatur tabellarisch wiederzugeben, erscheint zur Zeit noch nicht möglich. Dazu sind die Bedingungen zu unterschiedlich, unter denen die einzelnen Versuche durchgeführt worden sind. Auch kann die Identifizierung der neugebildeten Phasen nicht als vollständig bezeichnet werden. Daher kann nur ein unvollständiger Überblick über die Art und den Temperaturbereich des Auftretens der Reaktionsprodukte gegeben werden.

In Gemengen von Quarz und Soda können Reaktionen ab etwa 400 °C stattfinden. Welche Neubildungen bei Temperaturen bis etwa 700 °C auftreten, ist nicht bekannt. Darüber können je nach Gemengezusammensetzung und Temperzeit die Natriumsilicate von  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  bis  $\text{Na}_4\text{SiO}_4$  gebildet werden.

Gemenge von Kalk und Quarz zeigen unterhalb von 1000 °C bis auf CaO keine Bildung von Reaktionsprodukten. Oberhalb von 1000 °C soll sich  $\text{CaSiO}_3$  bilden können.

In Gemengen von Soda, Kalk (bzw. Dolomit) und Quarz entsteht ab etwa 500 °C als erstes Reaktionsprodukt  $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ . Dieses soll z. T. bei 780 °C mit sodareichen Na-Ca-Mischkristallen ein Eutektikum bilden, z. T. bei 812 °C aufschmelzen. Bei Verwendung von Magnesit an Stelle von Dolomit scheint sich  $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$  bilden zu können. Ab etwa 800 °C können je nach Temperzeit Natriumdisilicat, Natriummetasilicat und die ternären Metasilicate  $\text{Na}_4\text{CaSi}_3\text{O}_9$  und  $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$  auftreten. Als weitere Neubildungen bei höheren Temperaturen kommen neben CaO Trydimit, Cristobalit und Wollastonit in Frage.

In Gemengen von Quarz und Soda wird keine Schmelzbildung unterhalb von 830 °C angenommen. Die auftretenden Reaktionen sind Festkörperreaktionen. In ternären Gemengen von Soda, Kalk (Dolomit) und Quarz sollen sich Schmelzen ab 760 °C bilden. Es soll sich dabei um peritektische Reaktionen von durch Festkörperreaktionen gebildeten Na- und Na-Ca-Silicaten handeln. Daneben kommt das bereits erwähnte Eutektikum Doppelcarbonat-Na-Ca-Mischkristall in Frage. Die Hauptschmelzbildung tritt beim Sodaschmelzpunkt ab 856 °C auf.

Nach den Untersuchungen in den binären Gemengen von Quarz und Soda und den ternären Gemengen scheint die Bildung von anomalen festen Lösungen von  $\text{Na}_2\text{O}$  und  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Na}_2\text{O}$ , CaO und  $\text{SiO}_2$  möglich zu sein.

### Zusammenstellung der Literatur nach Untersuchungsmethoden

#### 1. Chemische Analysen der Reaktionsprodukte

- NIGGLI, P. 1914 [2]  
 KNAPP, O. 1933 [7]  
 HOWARTH, J. T., W. MASKILL and W. E. S. TURNER 1933 [8]  
 HOWARTH, J. T., R. F. R. SYKES und W. E. S. TURNER 1934 [10]  
 PRESTON, E. und W. E. S. TURNER 1940 [15]  
 GIBSON, G. und R. WARD 1943 [16]  
 DANILTSCHENKO, E. P. und A. G. REPA 1950 [19]  
 REPA, A. G. und E. P. DANILTSCHENKO 1952 [20]  
 DANILTSCHENKO, E. P. 1952 [22]

#### 2. Gasdruck- und Leitfähigkeitsmessungen

- HOWARTH, J. T. und W. E. S. TURNER 1930 [4]  
 MASKILL, W., G. H. WHITING und W. E. S. TURNER 1932 [6]  
 TURNER, W. E. S. 1934 [9]  
 POLE, G. R. und N. W. TAYLOR 1935 [11]  
 STANWORTH, J. E. 1937 [14]  
 KRÖGER, C. 1948 [17]  
 KRÖGER, C. 1949 [18]  
 KRÖGER, C. 1952 [21]  
 KRÖGER, C. und G. ZIEGLER 1953 [23]  
 KRÖGER, C. und G. ZIEGLER 1954 [28]  
 MERRIN, W. J. R. und H. COLE 1954 [27]  
 KRÖGER, C. und F. MARWAN 1955 [30]  
 KRÖGER, C. und F. MARWAN 1955 [31]  
 KRÖGER, C. 1956 [33]  
 KRÖGER, C. 1957 [36]  
 KRÖGER, C. und F. MARWAN 1957 [37]

#### 3. Differentialthermoanalyse und -gravimetrie

- TAMMANN, G. und W. OELSEN 1930 [3]  
 KNAPP, O. 1933 [7]  
 MORIYA, T. und T. SAKAINO 1955 [32]  
 KITAIGORODSKI, I. I. 1957 [34]  
 WILBURN F. W., C. V. THOMASSON und H. COLE 1958 [45]  
 WILBURN, F. W. und C. V. THOMASSON 1958 [44]  
 OLDFIELD, L. F. 1958 [46]  
 WILBURN, F. W. und C. V. THOMASSON 1961 [47]  
 WILBURN, F. W., S. A. METCALFE und R. S. WARBURTON 1965 [48]

#### 4. Mikroskopie und Hochtemperatur-Mikroskopie

- KITAIGORODSKI, I. I. 1957 [34]  
 BOTWINKIN, O. K. und E. M. SCHPILKOW 1957 [35]  
 REUMUTH, H. und W. BUSS 1957 [38]  
 BUSS, W. 1959 [39]  
 BUSS, W. 1962 [40]  
 JEBSEN-MARWEDEL, H. und W. BUSS 1962 [41]  
 RIEDEL, L. 1962 [43]  
 VIDAL, A. 1963 [42]

#### 5. Röntgenografische Untersuchungen

- TAYLOR, N. W. und E. J. WILLIAMS 1935 [12]  
 ABD-EL-MONEIM ABOU-EL-AZM und H. MOORE 1953 [24]  
 ABD-EL-MONEIM ABOU-EL-AZM 1953 [25]  
 KRÖGER, C. und J. BLÖMER 1955 [29]  
 HARRINGTON, R. V., J. R. HUTCHINSON und J. D. SHERMAN 1962 [49]

### Zusammenstellung der Literatur nach Art der Gemenge

#### 1. Gemenge von Soda und Quarz (System $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ )

- NIGGLI, P. 1914 [2]  
 HOWARTH, J. T. und W. E. S. TURNER 1930 [4]  
 HOWARTH, J. T., W. MASKILL und W. E. S. TURNER 1933 [8]  
 POLE, J. R. und N. W. TAYLOR 1935 [11]  
 GIBSON, G. und R. WARD 1943 [16]  
 REPA, A. G. und E. P. DANILTSCHENKO 1952 [20]  
 KRÖGER, C. 1952 [21]  
 KRÖGER, C. und G. ZIEGLER 1953 [23]  
 ABD-EL-MONEIM ABOU-EL-AZM und H. MOORE 1953 [24]  
 KRÖGER, C. und F. MARWAN 1955 [30]  
 MORIYA, T. und T. SAKAINO 1955 [32]  
 WILBURN, F. W. und C. V. THOMASSON 1958 [44]  
 OLDFIELD, F. 1960 [46]  
 HARRINGTON, R. V., J. R. HUTCHINSON und J. D. SHERMAN 1962 [49]  
 VIDAL, A. 1963 [42]

#### 2. Gemenge von Kalk und Quarz (System $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ )

- MASKILL, W., G. H. WHITING und W. E. S. TURNER 1932 [6]  
 TAYLOR, N. W. und E. J. WILLIAMS 1935 [12]  
 WILBURN, F. W. und C. V. THOMASSON 1961 [47]  
 VIDAL, A. 1963 [42]

3. Gemenge von Soda, Kalk (Dolomit) und Quarz (System  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}(\text{MgO})-\text{SiO}_2$ )  
 TAMMANN, G. und W. OELSEN 1930 [3]  
 KNAPP, O. 1933 [7]  
 TURNER, W. E. S. 1934 [9]  
 HOWARTH, J. T., R. F. R. SYKES und W. E. S. TURNER 1934 [10]  
 STANWORTH, J. E. 1937 [14]  
 PRESTON, E. und W. E. S. TURNER 1940 [15]  
 ABD-EL-MONEIM ABOU-EL-AZM und H. MOORE 1953 [25]  
 KRÖGER, C. und G. ZIEGLER 1954 [28]  
 KRÖGER, C. und J. BLÖMER 1955 [29]  
 KRÖGER, C. und F. MARWAN 1955 [30]  
 KRÖGER, C. 1956 [33]

- KRÖGER, C. und F. MARWAN 1957 [37]  
 KRÖGER, C. 1957 [36]  
 KITAIGORODSKI, I. I. 1957 [34]  
 BOTWINKIN, O. K. und E. M. SCHPILKOW 1957 [35]  
 BUSS, W. 1959 [39]  
 BUSS, W. 1962 [40]  
 JEBSEN-MARWEDEL, H. und W. BUSS 1962 [41]  
 RIEDEL, L. 1962 [43]  
 WILBURN, F. W., S. A. METCALFE und R. S. WARBURTON 1965 [48]
4. Quarzauflösung  
 DANILTSCHENKO, E. P. und A. G. REPA 1950 [19]  
 DANILTSCHENKO, E. P. 1952 [22]  
 REUMUTH, H. und W. BUSS 1957 [38]

## Literatur

- [1] TURNER, W. E. S.: Wissenschaftliche Grundlagen des Glasschmelzens. *Glastechn. Ber.* **9** (1931) S. 151–166.  
 [2] NIGGLI, P.: Gleichgewichtserscheinungen zwischen Alkalicarbonaten und Kieselsäure. *Z. anorg. allg. Chem.* **84** (1914) S. 229–272.  
 [3] 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. 175.]  
 [4] HOWARTH, J. T. und TURNER, W. E. S.: The reaction between sodium carbonate and silica by the decomposition pressure. *J. Soc. Glass Technol.* **14** (1930) S. 402 bis 403.  
 [5] HOWARTH, J. T. und TURNER, W. E. S.: Die Reaktionen zwischen Natriumcarbonat und Kieselsäure, gemessen durch den Zersetzungsdruck. *Glastechn. Ber.* **9** (1931) S. 222–225.  
 [6] MASKILL, W., WHITING, G. H. und TURNER, W. E. S.: The reaction between calcium carbonate and silica. *J. Soc. Glass Technol.* **16** (1932) S. 94–110. [Ref. *Glastechn. Ber.* **11** (1933) S. 336.]  
 [7] 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.]  
 [8] 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.]  
 [9] TURNER, W. E. S.: Recent studies of the fundamental processes underlying glass melting. *J. Amer. ceram. Soc.* **17** (1934) S. 21–25. [Ref. *Glastechn. Ber.* **13** (1935) S. 99.]  
 [10] HOWARTH, J. T., SYKES, R. F. R. und TURNER, W. E. S.: Study in the fundamental reactions in the formation of soda-lime-silica glasses. *J. Soc. Glass Technol.* **18** (1934) S. 290–306.  
 [11] POLE, G. R. und TAYLOR, N. W.: Kinetics of solid-phase reactions of certain carbonates with mullite, silica and alumina. *J. Amer. ceram. Soc.* **18** (1935) S. 325 bis 337. [Ref. *Glastechn. Ber.* **14** (1936) S. 150.]  
 [12] TAYLOR, N. W. und WILLIAMS, E. J.: Reactions between solids in the system  $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$  in the temperature range 600–1200 °C. *Bull. geol. Soc. Amer.* **46** (1935) S. 1121.  
 [13] KRÖGER, C.: Die ternären und quaternären Systeme Alkalioxid-CaO-SiO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>. Gleichgewichte, Reaktionsgeschwindigkeiten und ihre Beziehungen zum Glasschmelzprozeß. Teil I. *Glastechn. Ber.* **15** (1937) S. 335 bis 346, 371–379, 403–416.  
 [14] STANWORTH, J. E.: Reactions in the solid state, with special reference to the reactions between silica, sodium carbonate, calcium carbonate und alumina. *J. Soc. Glass Technol.* **21** (1937) S. 155–169. [Ref. *Glastechn. Ber.* **15** (1937) S. 364.]  
 [15] PRESTON, E. und TURNER, W. E. S.: The fundamental studies of the glass melting process. The effect of particle size and temperature on the rate of glass formation of a pure soda-lime-silica glass. *J. Soc. Glass Technol.* **24** (1940) S. 124–139. [Ref. *Glastechn. Ber.* **19** (1941) S. 130.]  
 [16] GIBSON, G. und WARD, R.: Reactions in the solid state. IV. Reactions between sodium carbonate and quartz. *J. Amer. ceram. Soc.* **26** (1943) S. 239–246. [Ref. *Glastechn. Ber.* **23** (1950) S. 135.]  
 [17] KRÖGER, C.: Die ternären und quaternären Systeme Alkalioxid-CaO-SiO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>. Gleichgewichte, Reaktionsgeschwindigkeiten und ihre Beziehungen zum Glasschmelzprozeß. Teil I, Nachtrag. *Glastechn. Ber.* **22** (1948/49) S. 86–93.  
 [18] KRÖGER, C.: Die ternären und quaternären Systeme Alkalioxid-CaO-SiO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>. Gleichgewichte, Reaktionsgeschwindigkeiten und ihre Beziehungen zum Glasschmelzprozeß. Teil II. *Glastechn. Ber.* **22** (1948/49) S. 331–338.  
 [19] DANILTSCHENKO, J. P. und REPA, A. G.: Eine neue quantitative Methode zur Bestimmung der Lösungsgeschwindigkeit von SiO<sub>2</sub> während der Glasbildung. (Orig. russ.) *Steklo i Keram.* **7** (1950) Nr. 8, S. 10–12. [Ref. *Glastechn. Ber.* **24** (1951) S. 206.]  
 [20] REPA, A. G. und DANILTSCHENKO, E. P.: Silicate und Glasbildung im System  $\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{SiO}_2$ . (Orig. russ.) *Ž. prikl. Chim.* **25** (1952) S. 740–744. [Ref. *Glastechn. Ber.* **27** (1954) S. 421.]  
 [21] KRÖGER, C.: Gemengereaktionen und Glasschmelze. *Glastechn. Ber.* **25** (1952) S. 307–324. Darin: ZIEGLER, G.: Über die Geschwindigkeiten der zur Glasschmelze führenden Reaktionen. *Glastechn. Ber.* **25** (1952) S. 311 bis 324.  
 [22] DANILTSCHENKO, E. P.: Die Kinetik des Glasbildungsvorganges bei soda- und sulfathaltigen Gläsern. (Orig. russ.) *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **86** (1952) S. 1175–1178. (Dt. Zsfssg. in *Silikattechn.* **4** (1953) S. 409.) [Ref. *Glastechn. Ber.* **29** (1956) S. 258.]  
 [23] KRÖGER, C. und ZIEGLER, G.: Über die Geschwindigkeiten der zur Glasschmelze führenden Reaktionen. Teil II. Die Umsetzung von Natriumdisilicat mit Soda und Quarz mit Kalk. *Glastechn. Ber.* **26** (1953) S. 346 bis 353.  
 [24] ABD-EL-MONEIM ABOU-EL-AZM und MOORE, H.: A study of the reaction rates between silica and other oxides at various temperatures. Part I, reaction rates in binary mixtures. *J. Soc. Glass Technol.* **37** (1953) S. 129–154. [Ref. *Glastechn. Ber.* **28** (1955) S. 491.]  
 [25] ABD-EL-MONEIM ABOU-EL-AZM und MOORE, H.: A study of the reaction rates between silica and other oxides at various temperatures. Part II, Reaction rates in ternary mixtures. *J. Soc. Glass Technol.* **37** (1953) S. 155–167. [Ref. *Glastechn. Ber.* **28** (1955) S. 491.]  
 [26] ABD-EL-MONEIM ABOU-EL-AZM: A study of the reaction rates between silica and other oxides at various temperatures. Part V, theory of reaction rates in binary and ternary mixtures. *J. Soc. Glass Technol.* **37** (1953) S. 190 bis 212. [Ref. *Glastechn. Ber.* **28** (1955) S. 491.]  
 [27] MERREN, W. J. R. und COLE, H.: The study of reactions between components of batches for glass melting. In: C. R. 27. Congrès International Ind. Chim., Brüssel 1954.  
 [28] KRÖGER, C. und ZIEGLER, G.: Über die Geschwindigkeiten der zur Glasschmelze führenden Reaktionen. Teil III. Reaktionsgeschwindigkeiten im quaternären System  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{CO}_2$ . *Glastechn. Ber.* **27** (1954) S. 199–212.  
 [29] KRÖGER, C. und BLÖMER, J.: Über die Systeme Alkalioxid-CaO-SiO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>. Über die Phasenneubildungen bei den unter Schmelzbildung verlaufenden Umsetzungen im System  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{CO}_2$ . *Z. anorg. allg. Chem.* **280** (1955) S. 51–64. [Ref. *Glastechn. Ber.* **30** (1957) S. 96.]  
 [30] KRÖGER, C. und MARWAN, F.: Über die Geschwindigkeiten der zur Glasschmelze führenden Reaktionen. Teil IV. Die Druckabhängigkeiten im quaternären Sy-

- stem  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{CO}_2$ . Glastechn. Ber. **28** (1955) S. 51–57.
- [31] KRÖGER, C. und MARWAN, F.: Über die Geschwindigkeiten der zur Glasschmelze führenden Reaktionen. Teil V. Die Umsetzung von Natriumsilicat und Disilicat-Quarz-Gemischen. Glastechn. Ber. **28** (1955) S. 89–98.
- [32] MORIYA, T. und SAKAINO, T.: On the rate of solid reaction in the  $\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{SiO}_2$  system. Bull. Tokyo Inst. Techn., Ser. B., Nr. 2, (1955) S. 13–46.
- [33] KRÖGER, C.: Gemengereaktionen und Glasschmelze. Köln und Opladen: Westdt. Verl. 1956. (Forschungsber. d. Wirtsch.- und Verkehrsministeriums d. Landes Nordrhein.-Westf. Nr. 319.) [Ref. Glastechn. Ber. **30** (1957) S. 321.]
- [34] KITAIGORODSKI, I. I.: Technologie des Glases. München: Oldenbourg; Berlin: VEB Verl. Technik 1957. [Ref. Glastechn. Ber. **31** (1958) S. 117.]
- [35] BOTWINKIN, O. K. und SCHPILKOW, E. M.: Mechanismus der Glasbildung. (Orig. russ.) Steklo i Keram. **13** (1957) Nr. 10, S. 1–5. [Ref. Glastechn. Ber. **31** (1958) S. 100.]
- [36] KRÖGER, C.: Über die Geschwindigkeit, den Mechanismus und die Phasenbildung bei den unter Schmelzbildung verlaufenden Festkörperreaktionen. Glastechn. Ber. **30** (1957) S. 42–52.
- [37] KRÖGER, C. und MARWAN, F.: Über die Geschwindigkeiten der zur Glasschmelze führenden Reaktionen. Teil VII. Die Abhängigkeit der Einschmelzzeit des Gemenges von Art und Menge der durch die Gemengereaktionen gebildeten Produkte. Glastechn. Ber. **30** (1957) S. 222–229.
- [38] REUMUTH, H. und BUSS, W.: Beiträge zur mikroskopischen Durchforschung der Glasschmelzvorgänge bei Temperaturen bis  $1500^\circ\text{C}$ . Glastechn. Ber. **30** (1957) S. 145–149.
- [39] BUSS, W.: Fortschritte in der mikroskopischen Erforschung von Glasschmelzvorgängen bei Temperaturen bis  $1600^\circ\text{C}$ . Glastechn. Ber. **32** (1959) S. 89–95.
- [40] BUSS, W.: Erhitzungsmikroskopische Untersuchung in Glasschmelzen mit und ohne Sulfat. Glastechn. Ber. **35** (1962) S. 167–176.
- [41] JEBSEN-MARWEDEL, H. und BUSS, W.: Das Erschmelzen von Glas aus üblichen Gemengebestandteilen nach Beobachtungen im Hochtemperatur-Mikroskop. Sprechsaal **95** (1962) S. 199–212. [Ref. Glastechn. Ber. **36** (1963) S. 95.]
- [42] VIDAL, A.: Erforschung und kinematografische Untersuchung der Primärreaktionen der Gemengebestandteile im Hochtemperatur-Mikroskop. Glastechn. Ber. **36** (1963) S. 305–323.
- [43] RIEDEL, L.: Die Benetzung von Kalk und Quarz durch schmelzende Soda. Eine phänomenologische Studie. Glastechn. Ber. **35** (1962) S. 53–56.
- [44] WILBURN, F. W. und THOMASSON, C. V.: The application of differential thermal analysis and thermogravimetric analysis to the study of reactions between glass-making materials. Part I. The sodium carbonate-silica system. J. Soc. Glass Technol. **42** (1958) S. 158–175. [Ref. Glastechn. Ber. **33** (1960) S. 188.]
- [45] WILBURN, F. W., THOMASSON, C. V. und COLE, H.: The application of DTA and TGA to the study of glass melting reactions. In: Symposium sur la fusion du verre, Bruxelles 1958. Charleroi: Union Scientifique Continentale du Verre 1958. S. 373–381. [Ref. Glastechn. Ber. **33** (1960) S. 30.]
- [46] OLDFIELD, L. F.: The differential thermal analysis of simple batch reactions. In: Symposium sur la fusion du verre, Bruxelles 1958. Charleroi: Union Scientifique Continentale du Verre 1958. S. 383–413. [Ref. Glastechn. Ber. **33** (1960) S. 30.]
- [47] WILBURN, F. W. und THOMASSON, C. V.: The application of DTA and TGA to the study of reactions between glass-making materials. Part III. The calcium carbonate-silica system. Physics Chem. Glasses **2** (1961) S. 126 bis 131. [Ref. Glastechn. Ber. **35** (1962) S. 409.]
- [48] 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.
- [49] HARRINGTON, R. V., HUTCHINS, J. R. und SHERMAN, J. D.: Kinetics and mechanism of subsolidus alkali carbonate-silica reactions. In: Advances of glass technology. New York: Plenum Press 1962. S. 75–92. [Ref. Glastechn. Ber. **36** (1963) S. 32.] (49573)

## Referate

### 8. Glas als Werkstoff im allgemeinen

DK 666.11.019.245:620.179.152:621.317.729.2

**Untersuchungen von Glasfehlern mit Hilfe der Elektronenstrahlmikroanalyse** (Utilisation du micro-analyseur électronique pour l'étude des défauts des verres). J. P. HAZART und E. WEINRYB. — Verres et Réfract. **22** (1968) Nr. 2, S. 145–162. 11 Lit.

Nach einer Einführung in die Arbeitsweise des Gerätes wird eine Reihe von Untersuchungsergebnissen auf dem Glasgebiet angegeben. Grundsätzlich wurden die vorhandenen Elemente und die Elementverteilungen im Linientastverfahren bestimmt, z. T. wurden auch quantitative Bestimmungen durch Intensitätsvergleiche mit Vergleichssubstanzen durchgeführt. Behandelt und illustriert wurden: Chromit- und Metalleinschlüsse und Gemengereste im Glas, Entglasungen zu  $\text{SiO}_2$ -Modifikationen, Feuerfestmaterial als Einschlußursache, Knotenuntersuchung in verschiedenen Gläsern, Grenzflächen Glasschmelze-Feuerfestmaterial.

Die gefundenen Intensitätsprofile entsprechen den Erwartungen und zeigen die Einsatzmöglichkeiten dieser Geräteklasse auf dem Glasgebiet. [Weitergehende Schlüsse zur Systemänderung werden nicht gezogen. D. Ref.]

H. W. HENNICKE (48618/8)

DK 666.11.019.245:666.192

**Die typischen Einschlüsse in optischem vakuumgepreßtem Kieselglas** (Commonest inclusions in optical vacuum-compressed quartz glass). F. YA. BORODAI und M. I. KHARCHENKO. — Glass and Ceram. **24** (1967) Nr. 1/2, S. 30–32. (Amer. Übers. v. Steklo i Keram.)

Die folgenden typischen Einschlüsse und ihre Herkunft werden beschrieben: 1. Rauchige halbdurchlässige Einschlüsse (Größe etwa 1 bis 2 mm) ohne klare Grenzen ent-

stehen durch Verunreinigungen des Graphit-Tiegels und fehlen, wenn im Tiegel bereits vor dem eigentlichen Gebrauch Kieselglas vorgeschmolzen worden war. Da Graphit-Tiegel nach der ersten Schmelze meist zerbrechen, wird ein Tiegel mit abnehmbarem Boden bzw. Zylinder vorgeschlagen.

2. Weiße fadenförmige Einschlüsse bis zu 5 mm Länge mit diffusem und dunkelbraunem oder opakem Aussehen stammen von zufällig im Bergkristall eingeschlossenen Mineralien (Hornblende, Biotit, Magnetit usw.). Im Bergkristall aus Brasilien sind glasige Einschlüsse (Alkalisilicatglas mit (in Gew.-%): 0,5 bis 16  $\text{Na}_2\text{O}$ , 0,5 bis 2  $\text{CaO}$ , 0,1 bis 1  $\text{MgO}$ , 0,05 bis 1  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 0,05 bis 1  $\text{K}_2\text{O}$ ) keine allzu große Seltenheit.

3. Rauchige Einschlüsse mit dunklem Kern, umgeben von einem halbdurchlässigen Halo, entstehen durch Verunreinigungen, die während der Präparation der Bergkristalle vor dem Schmelzen eingeschleppt werden (Eisen, Schlacke, Kunststoff, Holz usw.).

4. Transparente glasige Einschlüsse (bis zu 4 mm Durchmesser) mit flachem Habitus und gut ausgebildeten Ecken treten speziell in Kieselgläsern auf, die aus Quarz von Kysthymk geschmolzen werden, und stammen von Glimmereinschlüssen des Ausgangsmaterials.

R. BRÜCKNER (47990/8)

DK 666.11.019.245:535.827.2

**Mikroskopische Identifizierung von Steinchen aus geschmolzenen feuerfesten Materialien** (Mikroskopická identifikace kaménků z tavených žárovzdorných materiálů). MILOSLAV BARTUŠKA. — Sklář a Keram. **18** (1968) Nr. 6, S. 152–155.

Die vorliegende Arbeit will den Nachweis erbringen, daß die mikroskopische Untersuchung von steinchenförmigen Einschlüssen im Glas aus der Korrosion von schmelzflüssig gegossenen Wannensteinen auch heute noch in sehr nützlicher und vorteilhafter Weise zum Studium der Korrosion und der Identifizierung von Steinchen dienen kann. Ihr Vor-