

DK 539.26:539.213.1:546.193-31:666.112.92:548.73:549.513.11:549.513.21

Röntgenografische Strukturbestimmung von Arsentrioxidschmelzen

VON KARL PLIETH, ELLEN REUBER und Klaus ZSCHÖRPER, Berlin

(Mitteilung aus dem Institut für Kristallographie der Freien Universität Berlin und dem Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin)

(Eingegangen am 9. Juni 1969)

Es wurde die Schmelze des polymorphen As_2O_3 bei Temperaturen zwischen 330 und 550 °C in einem vertikalen Großkreis-Goniometer mittels einer Diffraktometeranlage untersucht. Die erhaltenen Beugungskurven wurden sowohl über eine Fourieranalyse als auch nach dem „trial and error“-Verfahren ausgewertet. Die Ergebnisse wurden mit den Radialverteilungen der kristallinen Modifikationen Arsenolith und Claudetit verglichen. Aus beiden Auswerteverfahren ergab sich für die Nahordnungsverhältnisse in der Schmelze eine eindeutige Ähnlichkeit mit dem Claudetit. Eine nennenswerte Temperaturabhängigkeit in dem untersuchten Bereich wurde nicht gefunden.

Als Ergebnis der Untersuchungen hat man sich die Schmelze aus regellos durcheinandergelagerten Bändern aus $\text{AsO}_3/2$ -Pyramiden mit unterschiedlicher Länge vorzustellen.

Die Modifikationen des polymorphen Arsens Arsenolith, Claudetit I und II sowie glasiges As_2O_3 weisen bei chemischer Gleichwertigkeit unterschiedliche physikalische Eigenschaften auf, die allein durch strukturelle Verschiedenheiten zu erklären sind. Sie äußern sich besonders in der Kinetik der Phasenübergänge. Diese sowie die Strukturen aller natürlichen und künstlichen As_2O_3 -Modifikationen — mit Ausnahme der Schmelze — wurden in einer Vielzahl von Untersuchungen durch STRANSKI u. Mitarbeiter [1] geklärt. Es lassen sich zur Beschreibung sämtlicher Arsenik-Modifikationen $\text{AsO}_3/2$ -Pyramiden als größte gemeinsame Grundeinheiten verwenden, deren unterschiedliche Anordnung die einzelnen Erscheinungsformen des As_2O_3 ergibt [2]. Dabei verbinden sich 4 dieser „Bausteine“ beim Arsenolith zu geschlossenen As_4O_6 -Molekülen, deren Schwerpunkte die Lagen der C-Atome im Diamantgitter einnehmen. Dagegen sind in den Claudetit-Modifikationen je 6 dieser Pyramiden zu einem Ring zusammengefügt. Diese Ringe bilden zweidimensional unendliche wellblechartige Schichten, die beim Claudetit II stärker gewellt sind [3, 4].

Die Strukturen der nichtkristallinen Stoffe Arsenikglas [6] und erzwungenes Kondensat [5] sind identisch. Hier bilden sich Ringe mit 5, 6 oder auch 7 $\text{AsO}_3/2$ -Pyramiden, wodurch die Struktur unperiodisch wird. Diese unterschiedlichen „Maschen“ bilden ein dreidimensionales Netz.

In der vorliegenden Arbeit wird der Versuch unternommen, die strukturellen Beziehungen der Schmelze von Arsentrioxid zu den kristallinen Modifikationen röntgenografisch zu klären. Zusätzlich zu den vom Arsenikglas [6] bekannten Schwierigkeiten bei der Auswertung wegen der beiden in ihrem Streuvermögen stark unterschiedlichen Atomarten As und O treten hier noch erhebliche experimentelle Probleme auf. Arsentrioxid schmilzt nur unter eigenem Dampfdruck. Es ist zudem äußerst aggressiv gegen fast alle Elemente und Verbindungen. Eine sonst bei Gläsern und Flüssigkeiten übliche Beugung von Röntgenstrahlen an freier Oberfläche ist also nicht möglich. Für das allseitig geschlossene Schmelzgefäß kommen nur Platin oder Hart- bzw. Kieselglas in Frage. Am besten geeignet erweisen sich beidseitig abgeschmolzene Kieselglaskapillaren von 0,5 mm Durchmesser und etwa 0,01 mm Wandstärke.

Den zu erwartenden Schwierigkeiten bei der Auswertung der Streukurven wurde experimentell durch

größtmögliche Genauigkeit bei der Intensitäts- und Winkelmessung Rechnung getragen.

Es wurde ein Röntgendiffraktometer in Verbindung mit dem Norelco-Großkreis-Goniometer (Durchmesser 340 mm) benutzt. Die Genauigkeit der Winkelskala war größer als $1/100^\circ$ bei entsprechend exakter Nullpunktjustierung. Als konstante Röntgenstrahlquelle wurde der Müller Mikro 111 verwendet. Um einen möglichst großen θ/λ -Bereich untersuchen zu können, wurde mit $\text{Ag}_{K\alpha}$ -Strahlung gearbeitet. Als nachgeschalteter Monochromator diente ein nach FANKUCHEN geschliffener ebener Pentaerythrit-Flachkristall (002-Reflex). Als Detektor wurde ein Szintillationszähler verwendet, dessen Impulse linear verstärkt und in einem Impulshöhen-Diskriminator selektiert wurden.

Bei dieser Methode wurde auch der geringe am (nachgeschalteten) Monochromator entstehende inkohärente Streuanteil unterdrückt, der wegen des konstanten Glanzwinkels von nur $\varphi = 3,7^\circ$ für $\text{Ag}_{K\alpha}$ -Strahlung ohnehin selbst konstant und vernachlässigbar klein war.

Die Registriereinheit bestand aus einem Dekadenzähler, einem Kompensationsschreiber und dem Counting-Rate Computer (CRC). Dieser ist ein Analogrechner, der bei fest vorgegebener Impulszahl N die Zählzeit t elektronisch mißt und daraus die sogenannte Impulsfrequenz N/t errechnet. Dieses Verfahren erlaubt eine Intensitätsregistrierung mit konstantem Relativfehler im gesamten Winkelbereich. Auf der Goniometerachse war ein justierbarer zylindrischer Metallofen montiert; die Abweichung zwischen Goniometer- und Ofenachse war kleiner als $1/100$ mm. Die Ofentemperatur wurde in Abhängigkeit von der angelegten Heizspannung mit einem Hg-Hochdruck-Eichthermometer von 0 bis 550 °C geeicht, die Temperaturkontrolle bei den späteren Messungen erfolgte mit einem Nickel-Chrom-Nickel-Thermoelement.

Die reproduzierbaren Streudiagramme wurden zwischen 330 und 550 °C in Stufen von etwa 50 grd durch schrittweises Abtasten mittels des CRC aufgenommen. Dadurch war der prozentuale Fehler der Relativintensität für den gesamten vermessenen Winkelbereich gleich groß und betrug 1,2%. Alle aufnahmetechnischen Faktoren wurden bei den verschiedenen Registrierungen konstant gehalten. Die bei verschiedenen Temperaturen ermittelten Streukurven zeigen kaum Unterschiede. Lediglich bei den höheren Temperaturen verschieben sich die letzten schwachen Halos minimal nach kleineren

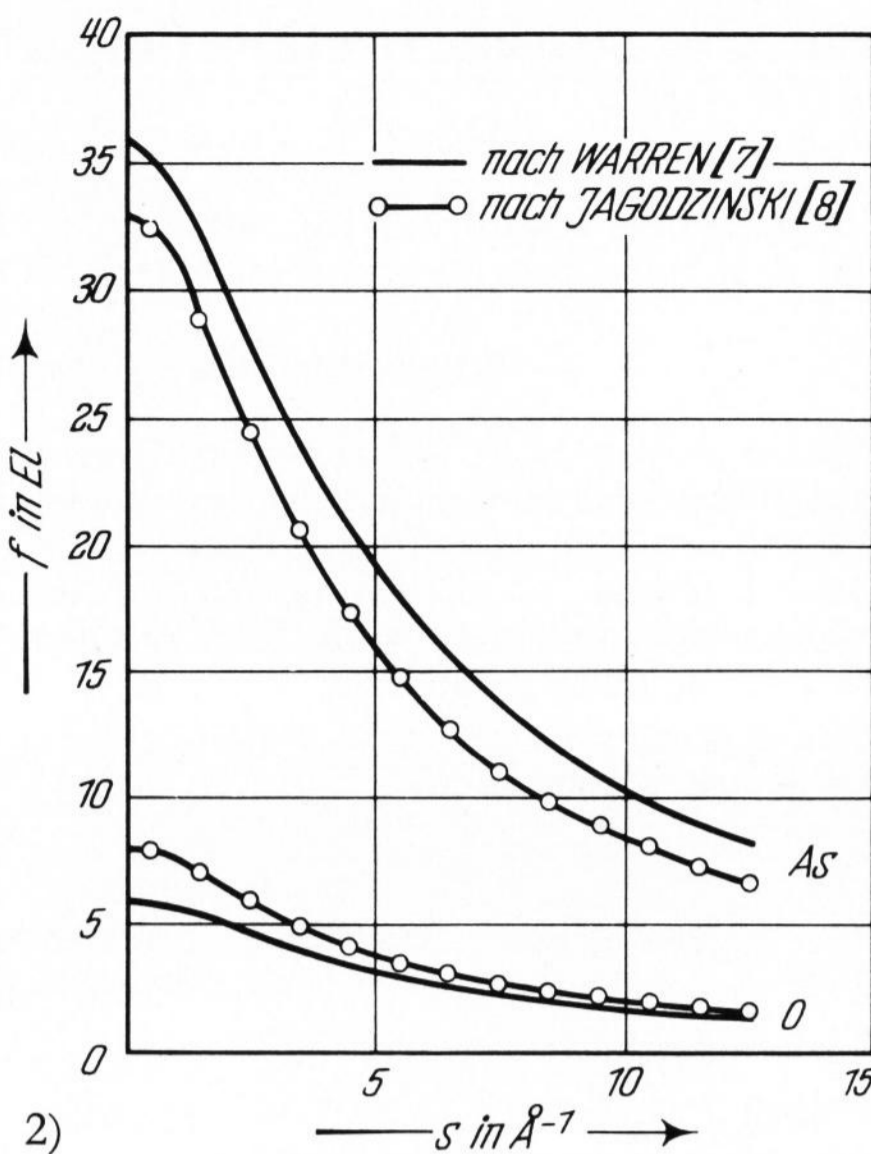
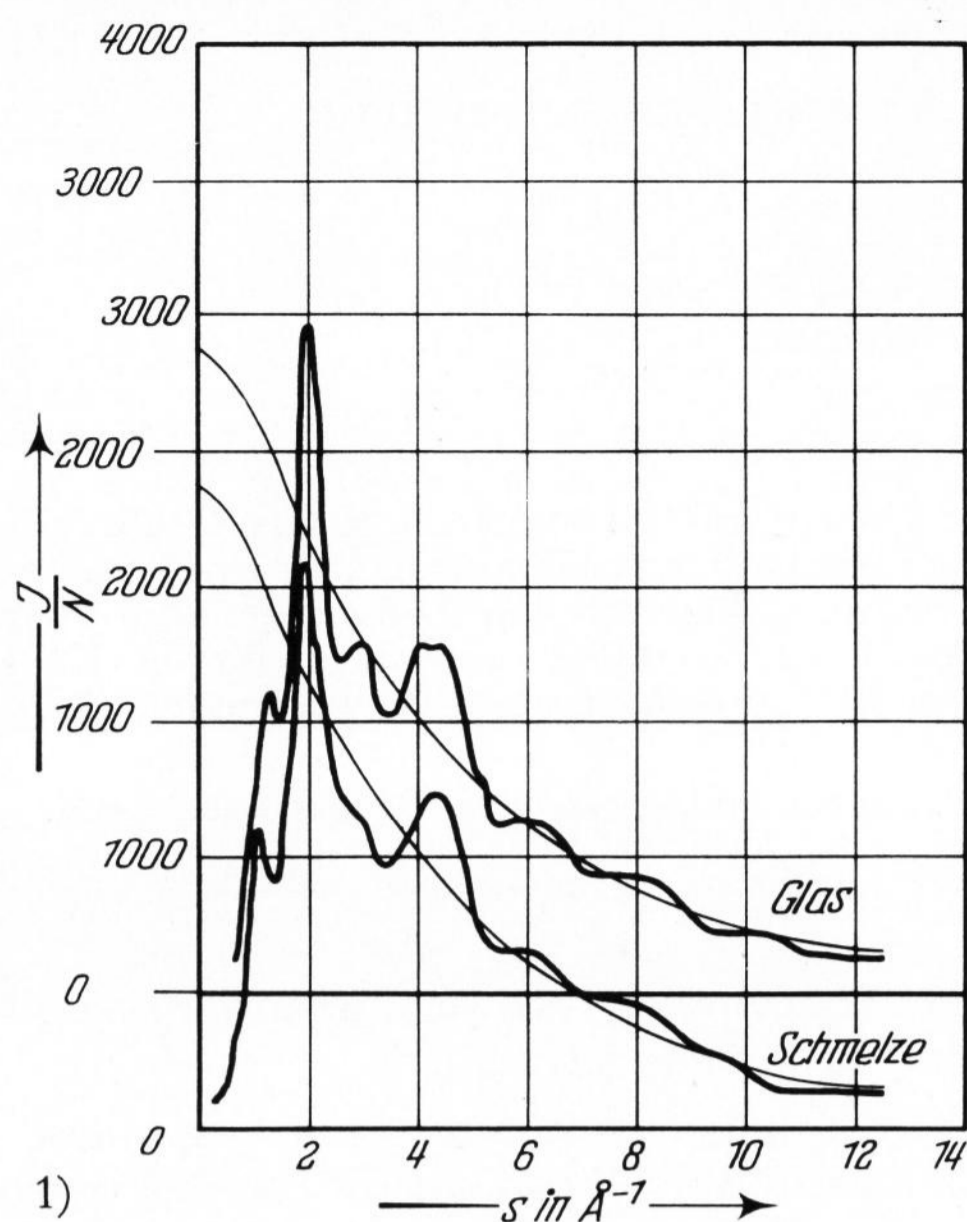


Bild 1. Absolute Streuintensitäten.

Bild 2. Atomformfaktoren nach WARREN [7] und JAGODZINSKI [8].

Winkeln, was sich als geringfügige Aufweitung der gegenseitigen Atomabstände deuten läßt. Durch Unterkühlen der Schmelze in der Kapillare wird Arsenikglas erhalten. Die davon angefertigte Streukurve ist in Übereinstimmung mit den früheren Untersuchungen [6].

Bei der Auswertung wurden der Untergrund und die Streuung an der Quarzkapillare abgezogen und die üblichen Korrekturen für die Polarisation und Absorption vorgenommen. Durch Angleichung der korrigierten Streukurve an die Kurve für unabhängig streuende Atome im Bereich großer s -Werte ($s = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta$) erhielt man die absoluten Streuintensitäten der Arsenikschmelze (Bild 1).

Zur Kontrolle des Abbrucheffektes wurden diese Normierungen von $s = 12,5 \text{ \AA}^{-1}$ bis $s = 8 \text{ \AA}^{-1}$ vorgenommen und die erhaltenen Kurven der Fourieranalyse unterworfen. Ein Einfluß auf die Radialverteilungen ergab sich erst unterhalb von $s = 9 \text{ \AA}^{-1}$, so daß ein hierdurch möglicher größerer Fehler ausgeschlossen werden konnte. Die Auswertung wurde sowohl mittels der Fourieranalyse als auch nach dem „trial and error“-Verfahren durchgeführt. Ausgangspunkt für beide Methoden ist die Streuformel für N gleichwertige Atome:

$$I(s) = I_0 P N f_e^2 \left[1 + \int_0^\infty 4\pi r^2 \rho(r) \frac{\sin(sr)}{sr} dr \right]. \quad (1)$$

Nach Zusammenfassung des s -abhängigen Teils

$$i(s) = \frac{I(s) - I_0 P N f_e^2}{I_0 P N f_e^2} \quad (2)$$

erhält man durch Anwendung des Fourier-Integraltheorems die radiale Dichteverteilung.

Im Fall mehratomiger Substanzen muß man die Streuung auf die Elektronen beziehen, wobei jedoch wegen der unterschiedlichen Winkelabhängigkeit der Streuung für die beteiligten Atomsorten eine mathematisch exakte Lösung nicht mehr erwartet werden kann. Nach den bekannten Näherungsverfahren [7, 8] wurden die Atomformfaktoren in Bild 2 bestimmt. Man erkennt

die analogen Kurvenverläufe und stellt fest, daß die Abweichungen beim Arsen von denen beim Sauerstoff weitgehend kompensiert werden. So hat die Anwendung beider Näherungsverfahren bei Untersuchungen am Arsenikglas [5] auch keine Unterschiede ergeben. In dieser Arbeit wurde das erste Verfahren angewandt. Danach lautet die Dichteverteilung für mehratomige Substanzen

$$4\pi r^2 \sum_m \bar{K}_m \rho_m(r) = 4\pi r^2 \rho_0 \sum_m \bar{K}_m + \frac{2r}{\pi} \int_0^\infty s \cdot i(s) \sin(sr) ds, \quad (3)$$

mit

$$K_m(s) = \frac{f_m(s)}{f_e(s)}; \quad f_e(s) = \frac{\sum_m f_m(s)}{\sum_m Z_m}; \quad i(s) = \frac{I(s) - I_0 P N \sum_m f_m^2}{I_0 P N f_e^2}$$

und

$$\bar{K}_m = \frac{\sum_1^n K_m(n \Delta s)}{n}.$$

Die benutzten Bezeichnungen bedeuten: $I_0 P = \frac{e^4 \cdot P}{m_e^2 c^4 r^2}$ = klassische Streuintensität des freien Elektrons,

$s = 4\pi \frac{\sin \theta}{\lambda}$, $n = \frac{s_{\text{Max}}}{\Delta s}$, Anzahl der zu mittelnden $K_m(s)$,

N = Anzahl der streuenden Atome oder Moleküle, r = Entfernung in \AA , f_m = Atomformfaktor der m -ten Atomart, f_e = mittlerer Streufaktor eines Elektrons,

Z_m = Ordnungszahl der m -ten Atomart, K_m = effektive Elektronenzahl der m -ten Atomart, $\rho_m(r)$ = Dichteverteilung um das m -te Atom in Elektronen/ \AA^3 , $\rho_0 = \frac{\sigma \cdot L \cdot 10^{-24}}{M} \sum_m \bar{K}_m$ = mittlere Dichte in Elektronen/ \AA^3 .

Die hiernach erhaltene radiale Elektronendichteverteilung zeigt Bild 3. Darin entspricht das erste Maximum bei $r = 1,8 \text{ \AA}$ dem As-O-Bindungsabstand, wie er im Arsenolith, Claudetit und im glasigen Arsenitrioxid vorkommt. Aus dem Flächeninhalt läßt sich unter Berücksichtigung des Umrechnungsfaktors die Koordinationszahl durch

Die hiernach erhaltene radiale Elektronendichteverteilung zeigt Bild 3. Darin entspricht das erste Maximum bei $r = 1,8 \text{ \AA}$ dem As-O-Bindungsabstand, wie er im Arsenolith, Claudetit und im glasigen Arsenitrioxid vorkommt. Aus dem Flächeninhalt läßt sich unter Berücksichtigung des Umrechnungsfaktors die Koordinationszahl durch

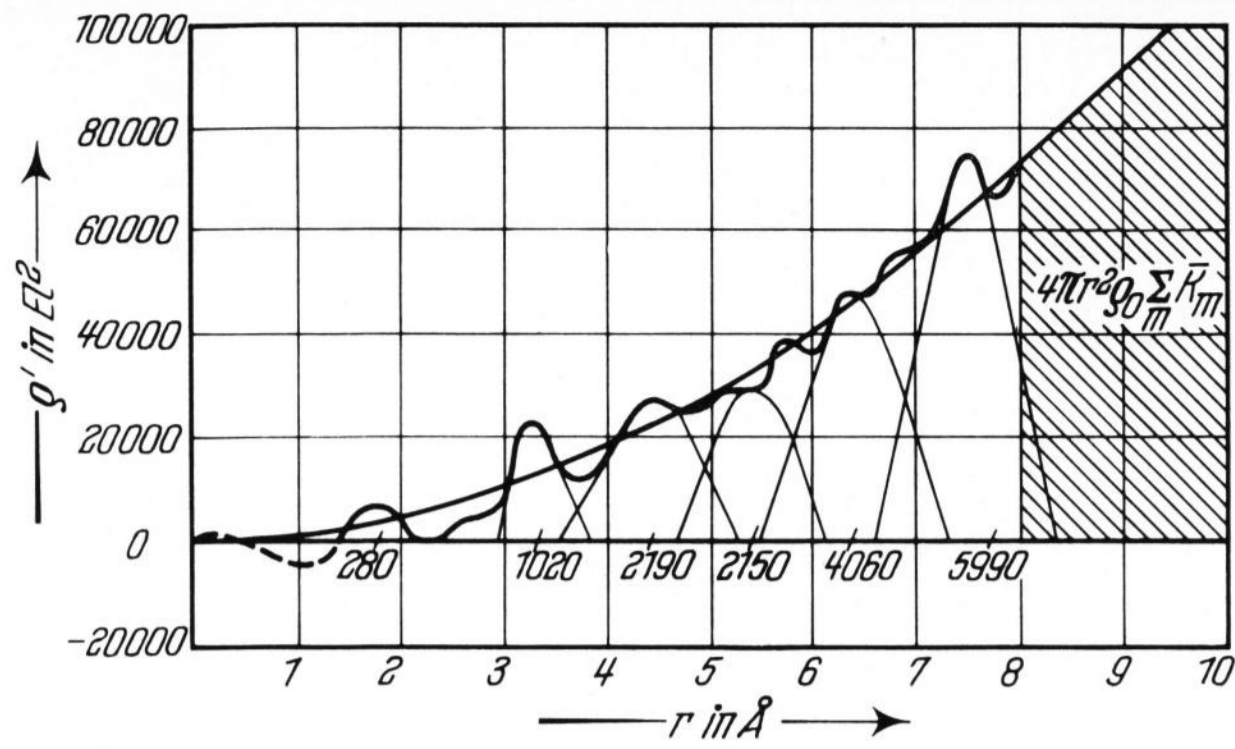


Bild 3. Radiale Elektronendichte-Verteilung von As₂O₃-Schmelze (450 °C).

$$n = \frac{F}{2 \bar{K}_{As} \bar{K}_0} = 3,3 \approx 3$$

bestimmen. Sie ist die gleiche wie bei den kristallinen Modifikationen und beim Arsenikglas. Alle anderen Maxima werden zugleich von As-As- und As-O-Atomen gleichzeitig gebildet. Wegen ihrer unterschiedlichen effektiven Elektronenzahlen ist eine Trennung in ihre Anteile nicht möglich. Auf Grund der Tatsache jedoch, daß jedes beliebig herausgegriffene As-Atom von drei O-Atomen umgeben ist, läßt sich eine vereinfachte Modellvorstellung zur weiteren Deutung der radialen Dichteverteilungskurve benutzen. Als Bausteine werden AsO_{3/2}-Kugeln angenommen, wobei das Arsenatom im Kugelmittelpunkt sitzt und die 3/2 Sauerstoffatome gleichmäßig auf eine Kugelschale im Abstand 1,8 Å verteilt sind. Dadurch werden alle Grundeinheiten gleich, und die Koordinationszahlen für die weiteren Maxima sind leicht zu bestimmen. Sie sind in Tabelle 1 denen von Arsenolith und Claudetit gegenübergestellt.

Tabelle 1 zeigt, daß die Arsenolithverteilung im zweiten und besonders stark im vierten und fünften Maximum von der in der Schmelze abweicht. Dagegen ist die Übereinstimmung mit dem Claudetit gut. Das wird in Bild 4 noch einmal grafisch deutlich. Dabei ist die Claudetitverteilung durch Parabeln geglättet. Dieses so eindeutig erscheinende Ergebnis der Fourieranalyse muß jedoch mit einigen Vorbehalten betrachtet werden. Beim Einzeichnen der Maxima in die erhaltene Dichteverteilungskurve hat man eine gewisse Freiheit in der Wahl ihrer Begrenzungen r und r+Δr, und zwar in zunehmendem Maße mit wachsenden Abstandswerten r. Dadurch lassen sich die Flächeninhalte der Maxima und damit die errechneten Koordinationszahlen etwas beeinflussen. Von allen Auswertungen sind hier die klarsten Ergebnisse angegeben. Allerdings fällt auch bei Auswertungen, die bewußt eine Arsenolith-Ordnung in der Schmelze begünstigen, der Vergleich dennoch zugunsten von Claudetit aus.

Zur Sicherstellung dieses Ergebnisses wurde im folgenden das „trial and error“-Verfahren ebenfalls angewandt. Bei dieser Methode wird aus der radialen Dichteverteilung eines angenommenen Modells die theoretische Streukurve berechnet und diese mit der experimentellen verglichen. Das Modell wird so lange variiert, bis optimale Übereinstimmung erreicht wird. Als Modellvorstellungen wurden hier die radialen Dichteverteilungen von Arsenolith und Claudetit benutzt. Da

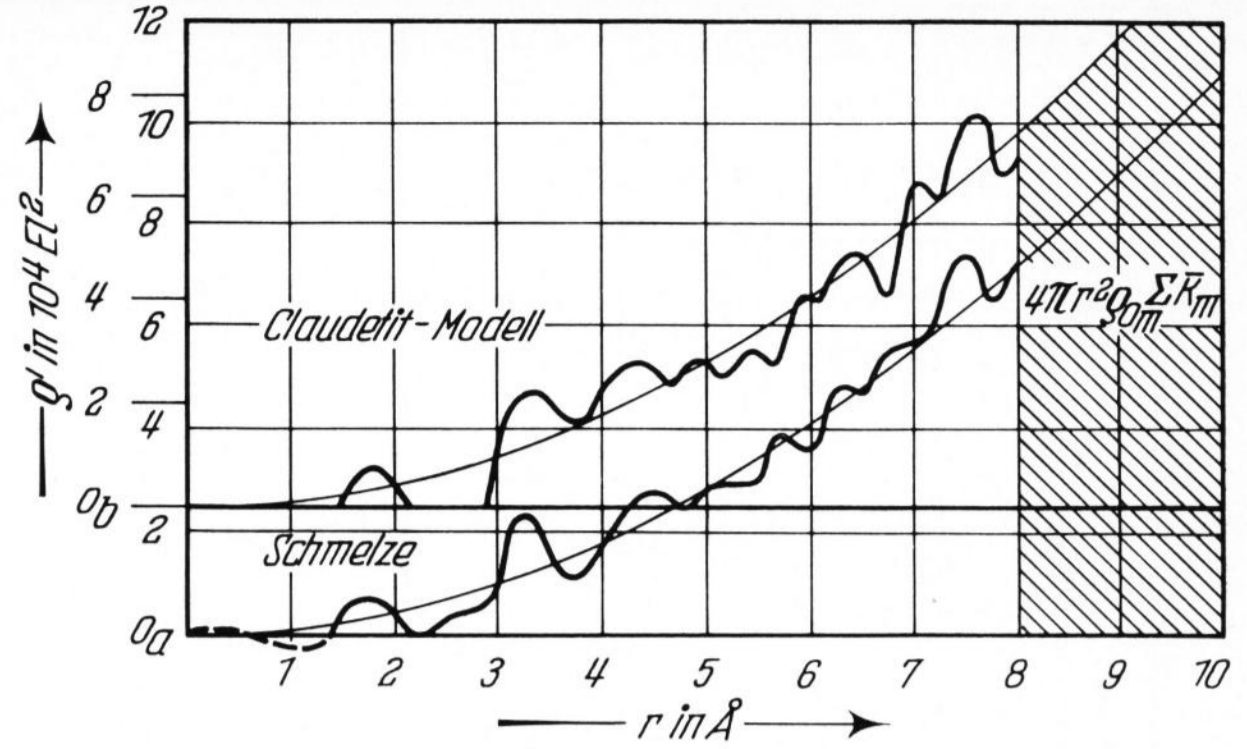


Bild 4. Radiale Elektronendichte-Verteilungen.

diese viel weniger verschieden sind als die Strukturen selbst, wurde zunächst eine Reihe von Berechnungen zur Klärung der Recheneinflüsse durchgeführt. Insbesondere wurden die Beiträge der As-As-, As-O-, O-O-Abstände und des Restintegrals über die kontinuierliche Verteilung an der Gesamtstreuung getrennt berechnet.

Diese Vorbetrachtungen zeigten:

1. Die Beiträge der O-O-Abstände sind nur bis zu $s = 1 \text{ \AA}^{-1}$ von Null verschieden und können, da die berechneten Kurven in diesem Bereich sehr unsicher sind, ganz vernachlässigt werden.

2. Eingabe unterschiedlicher As-O-Abstände ergibt Beiträge, die nur im vorderen Kurvenverlauf veränderlich sind. Statt einer getrennten Summierung diskret angeordneter As- und O-Atome ist auch hier wieder ein Rechnen mit AsO_{3/2}-Kugeln möglich, ohne daß die danach erhaltenen Streukurven nennenswerte Unterschiede zu ersteren gezeigt hätten.

Tabelle 1. Koordinationszahlen von Arsenolith und Claudetit

Max. Nr.	Lage r r + Δr	Fläche in		exp. n _{AsO}	Arsenolith		Claudetit	
		mm ²	10 ³ El ²		r	n _{AsO}	r	n _{AsO}
1	1,40—2,10	280	1,44	3,3	1,80	3	1,80	3
2	2,90—3,70	1020	5,23	N _{AsAs}	n _{AsAs}		n _{AsAs}	
					3,22	3	3,20	2
				3,9	3	3,25	1	
						3,69	1	
							4	
3	3,70—4,90	2185	11,21		3,94	6	3,86	2
					4,60	3	3,96	2
						4,21	0,5	
						4,33	2	
						4,52	2	
				8,3	9		8,5	
4	4,90—5,85	2212	11,35		5,09	3	5,17	2
							5,21	0,5
						5,25	2	
						5,57	1	
						5,78	1	
						5,85	2	
				8,4	3		8,5	
5	5,85—6,95	3960	20,32		6,06	3	6,20	3
					6,38	6	6,55	2
					6,81	12	6,83	2
						6,88	2	
						6,93	6	
				15,0	21		15	

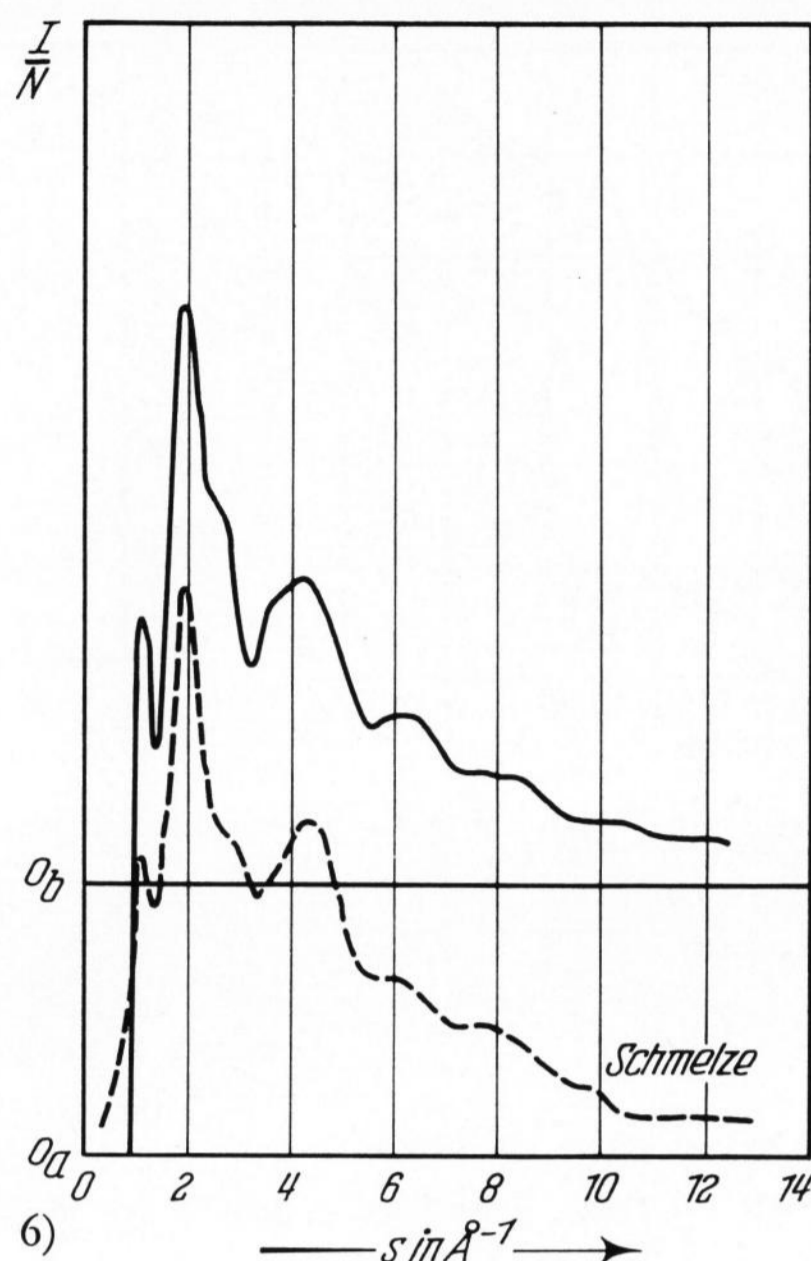
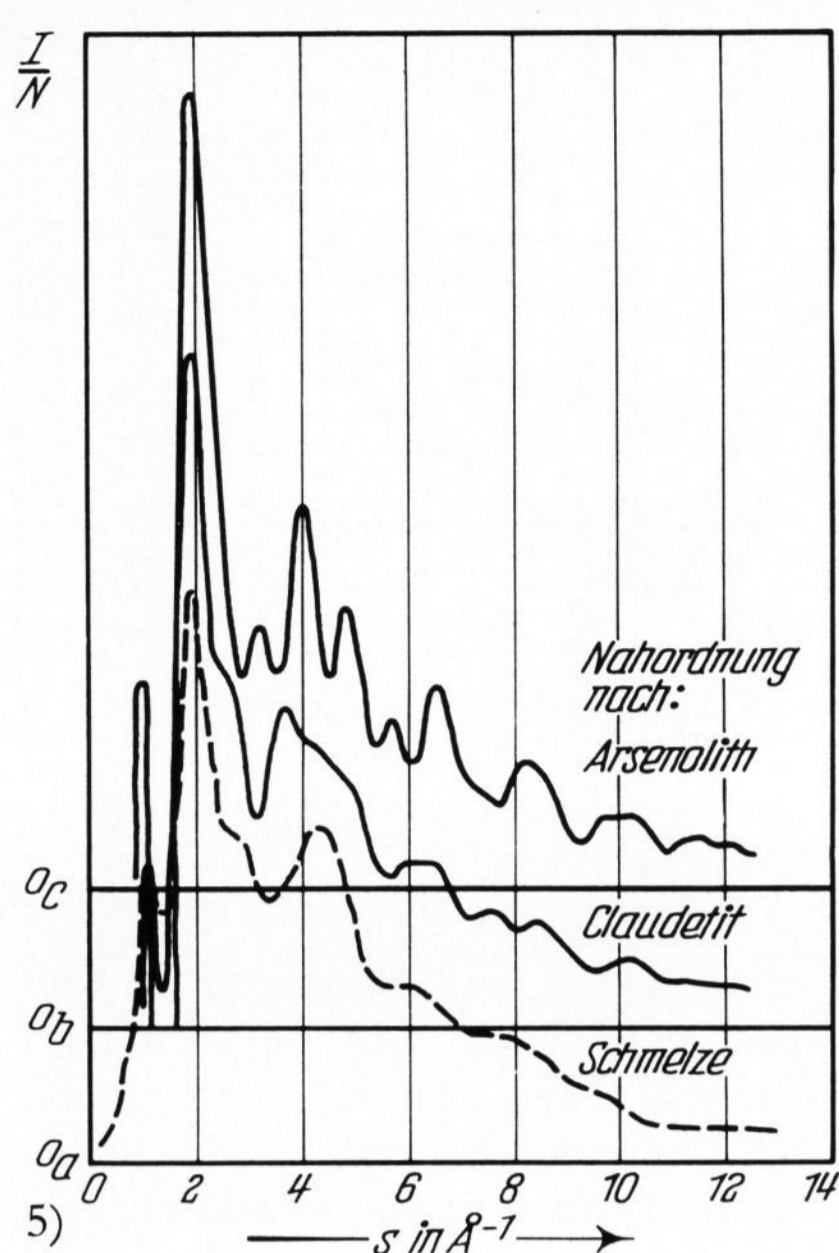


Bild 5. Berechnete Streukurven.

Bild 6. Berechnete und experimentelle Streukurve.

3. Von vorherrschendem Einfluß ist die Festlegung der As-As-Abstände.

4. Im Bereich bis zu $s = 3 \text{ \AA}^{-1}$ variiert der Beitrag des Restintegrals über die kontinuierliche Verteilung sehr stark. Insbesondere hat die Festlegung der Grenze R zwischen diskreter und kontinuierlicher Verteilung einen großen Einfluß auf diesen Bereich der Streukurven, so daß ein korrekter Vergleich zwischen Arsenolith- und Claudetit-Ordnungen nur bei gleicher Wahl des Restintegrals möglich ist. Nur dann sind Abweichungen zwischen verglichenen Streukurven auf Unterschiede in der Anordnung der As- und O-Atome zurückzuführen.

5. Ein Verwischen der festen Atomabstände um $\pm 0,15 \text{ \AA}$ bis $0,25 \text{ \AA}$ sowie eine Schwankung der Grenze zwischen diskreter und kontinuierlicher Verteilung um $\pm 1 \text{ \AA}$ blieben ohne wesentlichen Einfluß auf die berechneten Streukurven. Dasselbe gilt für ein Zusammenfassen von Atomen größerer Abstände in Gruppen.

Unter Berücksichtigung aller dieser Feststellungen und der aus ihnen folgenden Konsequenzen wurde eine Vielzahl von Rechnungen durchgeführt. Die beste Modellannahme ist, daß nur die erst- und zweitnächsten Nachbarn eines beliebigen Bezugatoms streng diskret angeordnet sind (0 bis etwa $3,4 \text{ \AA}$) und in einem Folgebereich bis zu etwa 8 \AA nur noch ein Teil diskret, alle anderen aber kontinuierlich verteilt sind. Da die wesentlichen Unterschiede der beiden Vergleichsstrukturen Arsenolith und Claudetit zwischen 5 \AA und 8 \AA liegen, gehen sie nur noch vermindert in die Rechnung ein. Dennoch zeigt es sich, daß die unter Zugrundelegung der strengeren Ordnung des Molekülgitters von Arsenolith berechneten Streukurven in allen Fällen zu scharf gegliedert sind, daß sie infolge der stärkeren Häufung

von Streuzentren durch die abgeschlossenen As_4O_6 -Moleküle zusätzliche und zu hohe Maxima besitzen und z. T. auch eine Verschiebung des Hauptmaximums nach größeren Winkeln aufweisen. Dagegen zeigen unter sonst gleichen Voraussetzungen berechnete Streukurven für Verteilungen mit Claudetit-Charakter in allen Fällen eine bessere Übereinstimmung mit der experimentellen. Ein Beispiel hierfür zeigt Bild 5.

Die beste Übereinstimmung mit der experimentellen Streukurve erhält man aus der Annahme, daß alle Atome bis zu $3,4 \text{ \AA}$ Claudetitlagen einnehmen und zwischen $3,4 \text{ \AA}$ und $8,3 \text{ \AA}$ nur noch ein Sechstel aller Atome diskret, alle anderen aber kontinuierlich verteilt sind. Die so berechnete Streukurve ist in Bild 6 der experimentell ermittelten gegenübergestellt.

Beide Auswerteverfahren liefern eine Entscheidung zugunsten des Claudetit-Charakters der in der Nahordnung von Arsenitrioxidschmelzen anzutreffenden Verteilung. Da nach den Ergebnissen diese Nahordnung eher gestört ist als die des Glases, muß man sich die Schmelze aus regellos durcheinandergelagerten Bändern aus $\text{AsO}_3/2$ -Pyramiden von unterschiedlicher Länge aufgebaut denken. Solche gegeneinander verdrehten Bruchstücke der auseinandergesprengten Netzwerke, wie sie im Claudetit und im Arsenikglas vorkommen, können auch die verhältnismäßig große Viskosität der Arsenitrioxidschmelze erklären.

Der Dank der Autoren gilt Herrn Prof. Dr. I. N. STRANSKI für die großzügige Unterstützung der Arbeit und Herrn Dr. G. RUBAN für die Hilfe bei den Programmierungen.

Ferner danken die Autoren dem Senator für Wissenschaft Berlin, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie, die durch Hergabe von Sachmitteln die Durchführung der Arbeit ermöglichten.

Literatur

- [1] BECKER, K. A., PLIETH, K. und STRANSKI, I. N.: Zusammenfassende Monografie in Progr. inorg. Chem. **4** (1962) S. 1–72.
 [2] PLIETH, K.: Umwandlungen und Struktur des Arsenikglases. Proc. Internat. Symp. in Gothenburg 1952.
 [3] BECKER, K. A., PLIETH, K. und STRANSKI, I. N.: Strukturuntersuchung der monoklinen Arsenikmodifikation Claudetit. Z. anorg. allg. Chem. **266** (1951) S. 293–301.
 [4] BECKER, K. A., PLIETH, K. und STRANSKI, I. N.: Strukturuntersuchung der monoklinen Arsenikmodifikationen Claudetit II. Z. anorg. allg. Chem. **275** (1954) S. 297 bis 300.

- [5] BÖTTICHER, H., PLIETH, K., REUBER-KÜRBS, E. und STRANSKI, I. N.: Röntgenografische Strukturuntersuchung des Arsenikglases. *Z. anorg. allg. Chem.* **266** (1951) S. 302–312.
- [6] PLIETH, K., REUBER, E. und STRANSKI, I. N.: Strukturuntersuchung des Arsenikglases. *Fourieranalyse. Z. anorg. allg. Chem.* **280** (1955) S. 205–210.
- [7] WARREN, B. E., KRUTTER, H. und MORNINGSTAR, O.: Fourier analysis of X-ray patterns of vitreous SiO_2 and B_2O_3 . *J. Amer. ceram. Soc.* **19** (1936) S. 202–206.
- [8] JAGODZINSKI, H.: Die Struktur des Äthylalkohols bei tiefen Temperaturen. *Z. Naturforschg.* **2a** (1947) S. 465 bis 472. (49978)

DK 620.193.43:666.11-404.2:541.124:532.615:666.76.022.846

Reaktionen zwischen Glas und feuerfesten Wänden aus Corhart-Standard

Von JOHANNES LÖFFLER, Witten (Ruhr)

(Mitteilung aus dem Hauptlaboratorium der Deutschen Tafelglas AG Detag, Witten (Ruhr))

(Eingegangen am 20. Mai 1969)

Die Grenzschichten zwischen Corhart-Standard-Steinen (alter Zusammensetzung) und dem Kalk-Natron-Glas der Detag (Fourcault-Glas) werden analysiert, z. T. im Originalzustand nach Stilllegung der Wanne, z. T. nach Entfernung der anhaftenden Glasur durch Sandstrahlen. Sie bestehen aus Korund, Nephelin-Carnegieit und einer glasigen Substanz, die hier als eutektische Mischung im quinären System $\text{N}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ angesprochen wird. Alkali wandert auf die Corhart-Wand zu, es wird aber zur Bildung der Grenzschichten auch SiO_2 gebunden, vermutlich gemeinsam mit CaO und MgO . Die aus dem Corhart-Steinen herausickernde flüssige Phase kann an der Bildung glasiger Substanz beteiligt sein.

Die vorliegende Arbeit wurde zum größten Teil im Jahre 1953 ausgeführt. Sie konnte damals nicht zu Ende gebracht werden. Auch heute läßt sie noch einzelne Fragen offen. Es schien dem Autor trotzdem, daß sie wert sei, der Öffentlichkeit übergeben zu werden.

In einer früheren Arbeit [1] hatte der Autor die Reaktion zwischen Kalk-Natron-Glas und Schamottewänden bei den Temperaturen zwischen 1000 und 1350 °C beschrieben, und zwar sowohl, um die chemischen Vorgänge qualitativ zu klären, als auch um die Zusammensetzung der von Schamotte ausgehenden Schlieren festzustellen. In rein chemischem wie auch in mechanischem Sinne verläuft diese Reaktion und der Ablösungsvorgang für die entstandenen Produkte verhältnismäßig einfach:

Die feuerfeste Wand aus Tonerde-Kieselsäure-Gemisch zieht, wahrscheinlich infolge einer Potentialdifferenz, aus der Glasschmelze Alkali an. Dabei bilden sich aus den Tonerdesilicat- und Kieselsäurekristallen glasige Reaktionsschichten, die im wesentlichen ein Mol oder sehr wenig mehr Alkali auf ein Mol Tonerde enthalten, während alle übrigen Bestandteile des Glases gewissermaßen zurück, d. h. gegen die Glasschmelze zu gedrängt werden. Diese Grenzschichten haben in Kalk-Natron-Glas bei einem Gehalt der Schamotte von etwa 21 Gew.-% Al_2O_3 ziemlich genau die Zusammensetzung von Natronfeldspat, und in solchen Schichten wurde auch Analbit als Entglasungsprodukt gefunden [2]. Das zur Verglasung herangewanderte Alkali dürfte in der Mehrzahl der Fälle aus dem fast unendlichen Überschuß der großen Glasschmelze entnommen werden, besonders dort, wo diese durch Strömung stets neu heranbewegt wird. Es kommen jedoch auch Fälle vor, wo dieser Alkali-entzug eine merkliche Verminderung des im Glase vorhandenen Alkalis hervorruft [3]. Die Grenzschicht zwischen Schamotte und Glasschmelze, die eine um mehrere Zehnerpotenzen höhere Viskosität hat als das Glas, wirkt wie eine Schutzschicht, und zwar derart, daß sie dem Wanderungsstreben des Alkalis hohen Widerstand entgegengesetzt. Der beschriebene Vorgang der Verglasung durch Alkaliaufnahme geht unter Volumenvergrößerung vor sich, gleicht also bis zu einem gewissen Grad einer selektiven Quellung. Diese schiebt das angrenzende Glas zurück, so daß oft ein recht plötz-

licher Übergang von der Verglasungsschicht zum normalen bzw. alkaliverarmten Glas gefunden wird. Die Bildung dessen, was man in der Technologie des Glases Schamotteschlieren nennt, erfolgt dann über die lösende oder abspülende Wirkung der angrenzenden Glasschmelze oder aber auch dicht unterhalb der Oberfläche durch das von JEBSEN-MARWEDEL [4] beschriebene Schlierenwirbelphänomen. Im Endeffekt sind also die von der Schamotte ausgehenden Tonerdeschlieren (abgesehen von Spezialfällen, siehe [3]) Vermischungsprodukte aus der Reaktionsschicht und dem normalen Glas. Die Grenzschichten an Schamotte sind oft so dick, daß man sie präparativ zerlegen und so den Vorgang bis ins Einzelne verfolgen kann.

Inzwischen hat STEINHOFF [5] die Reaktionen zwischen Schamottewänden und kalihaltigen Gläsern beschrieben und bei diesen zwar denselben Vorgang der Alkalianlagerung, aber dabei einen viel höheren Gehalt an Kali in den Grenzschichten gefunden, als nach dem Verhältnis beider Alkalien in der Glasschmelze zu erwarten gewesen wäre. KONOPICKY [6] hat in seiner Arbeit über die Zonenbildung bei der Reaktion von Glas mit feuerfesten Stoffen nicht nur die Grenzschichten an Schamotte verschiedenen Tonerdegehaltes, sondern auch die an einem Corhart-Stein (damals bereits ZrO_2 -haltig), wie man sie in einer Versuchswanne erhält, beschrieben und dabei die Zusammensetzung einer Zwischenschicht ziemlich genau analysiert. Er fand in (Gew.-%): 14,5 Na_2O , gegenüber der Schicht davor, d. h. nach der Glasseite zu, stark erhöht, 10,5 CaO , gegenüber der Schicht davor etwas erhöht, 4,2 MgO , nicht erhöht, Al_2O_3 zwischen 30 und 60 steigend, kleine Mengen TiO_2 und Fe_2O_3 und als nicht bestimmten Rest SiO_2 zwischen 30 und 10. Diese Daten stimmen in manchem nicht, wohl aber im wesentlichen, der Na_2O -Wanderung, mit den hier unten gegebenen überein. Da aber doch merkliche Unterschiede zwischen einer Modellwanne und einer Betriebswanne mit etwa 1000 t Glas bestehen können, wird es erlaubt sein, auch die hier gewonnenen Zahlen vorzulegen.

Als ebenso wichtig ist die Arbeit von SCHWIETE und DASGUPTA [7] über die Wechselwirkung der Glas- bzw. Schmelzphase in schmelzgegossenen Wannensteinen mit technischen Gläsern zu nennen. Sie enthält u. a. eine