

Sandkörnung und SO₃-Gehalt des Glases.

Von Josef Reil, Weiden.

(Mitteilung aus dem Laboratorium Weiden der Deutschen Tafelglas A. G. [Detag].)

(Eingegangen am 2. März 1940.)

Der Einfluß der Lösung von Kieselsäure auf den Gasgehalt von Glasschmelzen wurde von H. J e b s e n - M. in den Glastechnischen Berichten*) untersucht. Da die an der Blasenbildung beteiligten flüchtigen Oxyde SO₃ und CO₂ sich chemisch nicht indifferent verhalten, sondern den Charakter einer Säure haben, muß ihre Bindung bzw. ihre Ausscheidung aus der Schmelze in Abhängigkeit zur Glaszusammensetzung stehen. In sauren Gläsern vermag die Kieselsäure wegen ihrer größeren Hitzebeständigkeit die leichter flüchtigen Gase SO₃ und CO₂ umso mehr auszutreiben, je höher der Gehalt an Kieselsäure ist, der zur Lösung in der Glasschmelze noch zur Verfügung steht. J e b s e n erbringt den Nachweis dafür derart, daß er verschiedene Gemenge mit steigendem SiO₂-Gehalt einschmilzt und den SO₃-Wert des Glases bestimmt. Die Richtigkeit seiner Vorstellungen wird durch das Sinken des SO₃-Gehaltes bei ansteigendem SiO₂-Gehalt des Glases bewiesen. Diese Feststellung ist von praktischer Bedeutung. Eine vermehrte Gasausscheidung aus der Schmelze kann in ähnlicher Weise auch dann erfolgen, wenn durch entsprechende Korngrößenverteilung des Sandes die Möglichkeit zu einer Reaktion der Kieselsäure noch in einem fortgeschrittenen Stadium der Glasschmelze geschaffen wird.

Im Folgenden wird versucht, wie weit sich an betriebsmäßig hergestellten Gläsern ein solcher Zusammenhang zwischen Korngröße des Sandes und dem SO₃-Gehalt des Glases feststellen läßt. In der untenstehenden Aufstellung sind die über einen längeren Zeitraum ermittelten Durchschnittswerte für den SO₃-Gehalt des Glases und der Korngrößenverteilung des jeweils von den einzelnen Hütten verwendeten Sandes zum Vergleich gegenübergestellt.

Tafel 1.

Hütte	% Körnung			SO ₃ %	Verhältnis Säure: Alkali
	0,75	0,20—0,75	0,20		
1	0,6	90,3	8,3	0,48	2,634
2	0,2	79,3	20,7	0,55	2,642
3	0,5	78,9	20,4	0,56	2,628
4	0,1	73,0	26,8	0,59	2,630
5	—	68,4	31,6	0,65	2,584
6	—	58,1	41,7	0,72	2,667
7	—	52,8	47,2	0,72	2,607

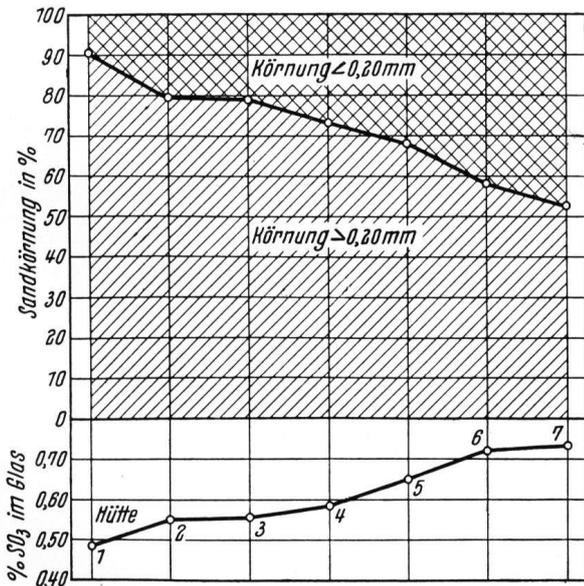


Bild 1. Sandkörnung und SO₃-Gehalt des Glases.

Wie aus dieser Aufstellung hervorgeht, besteht tatsächlich eine gewisse Abhängigkeit des SO₃-Gehaltes im Glas von der Korngröße des zum Schmelzen verwendeten Sandes und zwar in dem Sinne, daß einem größeren Sand ein niedrigerer SO₃-Wert des Glases entspricht. Für die Korngröße des Sandes und den Verlauf der Entgasung und damit der Läuterung schlechthin ergibt sich daraus ein direkter Zusammenhang.

Nun ist an sich ein hoher SO₃-Gehalt des Glases noch nicht gleichbedeutend mit gispigem Glas. Er kennzeichnet jedoch bestimmt die Gefahr, die bei einer Veränderung der Gleichgewichtszustände innerhalb der Schmelze für eine nachträgliche Entgasung des geschmolzenen Glases besteht. Daher ist es durchaus möglich, daß die Läuterschwierigkeiten des Glases der Hütte 6 mit seinem hohen SO₃-Gehalt in Zusammenhang stehen. Für die Störung der Gleichgewichtszustände brauchen nicht immer Aenderungen in der Ofenatmosphäre oder Temperaturunregelmäßigkeiten verantwortlich zu sein. Es ist denkbar, daß auch die Aufnahme kieselensäurehaltiger Tonsubstanz ein nachträgliches Auslösen von Blasen bewirkt. Gerade die Anreicherung an SO₃ in Verbindung mit dem verhältnismäßig stark auf die saure Seite neigenden Säure: Alkali-Verhältnis der Glaszusammensetzung der Hütte 6 lassen diese Vorstellung verständlich erscheinen.

Daß der Kieselsäure ein wesentlicher Einfluß auf die Entgasung bzw. auf die Höhe des im Glas verbleibenden Sulfatrestes zukommt, mag aus folgenden Beispielen hervorgehen. Es ist deutlich bei den Versuchsschmelzen mit den Sanden a—e zu verfolgen, wie bei nur geringer Abweichung in der Sandkörnung, jedoch mit der Verschiebung des SiO₂ : RO + R₂O-Verhältnisses zugunsten der Kieselsäure im Glas der SO₃-Wert fällt (Tafel 2, a—d).

Tafel 2.

Sand	Schmelzen in der Versuchswanne.			SO ₃ %	Verhältnis Säure: Alkali
	0,75	0,20—0,75	0,20		
a	1,2	90,7	7,9	0,41	2,747
b	0,6	89,4	10,0	0,48	2,639
c	0,1	83,1	16,8	0,51	2,615
d	0,3	89,2	10,4	0,53	2,593
e	4,2	82,1	13,8	0,55	2,614

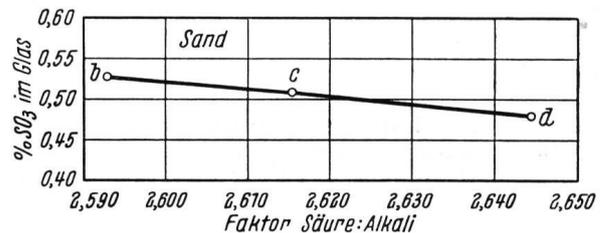


Bild 2. Sandkörnung und SO₃-Gehalt des Glases.

Für die Gasentbindung durch Kieselsäure noch aus der Schmelze spricht auch die Beobachtung: Hütte 4 war in letzter Zeit gezwungen, vorübergehend auch größeren Sand einzulegen. Es traten dadurch im Glas kleine Steinchen auf, die einwandfrei als unvollkommen aufgeschmolzene Sandkörnchen identifiziert werden konnten und die in zahlreichen Fällen mit kleinen Blasen behaftet waren. Da der Sand selbst keine Gase enthält, die beim

*) H. J e b s e n - M a r w e d e l, Glastechn. Ber., 17 (1939), Nr. 12, S. 325—327.

Lösen frei werden, kann die beobachtete Blasenbildung nur auf eine Verdrängung anderer flüchtiger Oxyde aus der Schmelze durch die Kieselsäure zurückgeführt werden.

Aus dem Rahmen der oben gemachten Feststellungen scheint zunächst das Verhalten des Sandes „e“ (Tafel 2) zu fallen. Der SO_3 -Gehalt des mit ihm erschmolzenen Glases liegt höher als man nach seiner Korngrößenverteilung erwarten dürfte. Nach unseren Erfahrungen ist dieser Sand besonders leicht aufzuschmelzen. Die scharfkantige Struktur seiner Körner gibt dafür eine Erklärung. Es wäre nun denkbar, daß das Verhalten des Sandes „e“ damit in Zusammenhang gebracht werden könnte. Durch die rasche Auflösung wird ihm die Möglichkeit

entzogen, mit Hilfe länger „vorhaltender“ Körner den Gasgehalt der Schmelze, mit anderen Worten den SO_3 -Gehalt des Glases, im fortgeschrittenen Zustand noch zu erniedrigen.

Zusammenfassung.

Aus dem entscheidenden Einfluß, den ein Glasmelzsand auch auf den Verlauf der Entgasung in der Schmelze auszuüben vermag und der sich aus seiner äußeren Beschaffenheit ableitet, ergibt sich, daß die Beurteilung seiner Brauchbarkeit nicht ausschließlich von der Seite der Schmelzbarkeit her vorgenommen werden darf, sondern daß ebenso sehr auf eine entsprechende Verteilung seiner Korngrößenzusammensetzung Bedacht zu nehmen ist. (13 708)

Referate.

(Einteilung s. in Jahrgang 1939, Heft 1, S. 16. — Das Zeichen □ bedeutet, daß die betr. Veröffentlichung in einem der nächsten Hefte der „Glastechn. Ber.“ besprochen werden wird.) — Die halbfetten Zahlen rechts über jedem Referat bzw. Zitat geben die Einteilung nach der Dezimalklassifikation (DK) an; Näheres s. in Heft 1 des 13. Jg. 1935, S. 16—17, und in den Inhaltsverzeichnissen der letzten Jahrgänge.

2. Physikalische und chemische Grundlagen der Glaserzeugung.

DK 539.213.1 : 666.11

Mosaik-Struktur des Glases. (Mosaic blocks of silicate glasses.) N. Shishacov. Technical Physics USSR, 5 (1938), Nr. 9, S. 666—675, 2 Tab. — Die bekannte Theorie der physikalischen Bruchzustände des Glases nach A. Smekal zeigt, daß die Struktur des Glases durch Rißbildungen von der Oberfläche in das Innere hinein gekennzeichnet ist, so daß zweifellos dann eine verminderte Festigkeit des Glases gegenüber der von der Theorie vorausgesehenen Festigkeit eintreten muß. Ein direkter Beweis für das Vorhandensein solcher Risse kann durch den Versuch von Andrade und Tsien¹⁾ durch Anätzen des Glases mit Natriumdampf erbracht werden; es zeigen sich charakteristische Sprungsysteme je nach Art, Alter und Kühlungsgrad des Glases, wie es das von Smekal angenommene regellos zusammenhängende Netzwerk verlangt. Auch das Eindringen von Wasser, Aethylalkohol oder Aether unter Druck, wie es Poulter und Wilson²⁾ festgestellt haben, weist deutlich auf das Vorhandensein solcher innerer Rißsysteme im Aufbau des Glases hin. — Einen neuen eigenartigen Beweis für eine solche Unterteilung der Glasstruktur in Mosaikblöcke von bestimmter Größe erblickt Shishacov in der Erscheinung, daß sowohl gewöhnliches Glas, Kieselglas, wie auch Quarz usw. bei sehr feinem Pulvern und Suspension in Wasser eine ausgesprochene Schichtung in der Flüssigkeitssäule zeigt; berechnet man nach der Stokeschen Formel den Äquivalent-Radius der Teilchen von sich sehr langsam absetzenden Suspensionen, so erhält man z. B. bei Kieselglas eine sehr bezeichnende Folge der Teilchenradien in den diskreten Schichten, welche auf einfache Multipla einer durchschnittlichen Mindest-Teilchengröße von 64 bis 70 Å.E. schließen läßt. In dieser Tatsache erblickt Shishacov die direkte Bestätigung der Theorie, daß Gitterblöcke von 70 Å.E. Mindestgröße die integrierenden Bestandteile der Glasstruktur ausmachen. Rechnet man diese beiden als völlig dicht und homogen, so kann man auch leicht den Raumanteil der Kluft-räume in der Mosaikstruktur des Glases berechnen und findet so z. B. bei Kieselglas, daß diese einen Raumanteil von 5% haben, was mit der Berechnung der Dichte des Glases gut übereinstimmt, sowie mit der direkten Bestimmung der physikalisch aufgenommenen Gase im Glas nach Salmang und Becker (ca. 1%)³⁾. Die Weite dieser Kluftsysteme berechnet sich andererseits zu 12 Å.E. Auf diese Weise wird es leicht verständlich, daß Wasserdampf, CO_2 , Stickstoff usw. mit Molekülen bis 3,3 Å.E. Durchmesser ohne weiteres in die Kluftsysteme adsorbiert werden, und daß unter höheren Drucken auch Aethylalkohol und Aether in Glas eintreten können, während Glycerin vermöge seiner starken Assoziation und Kohlenwasserstoffe $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ und höher nicht mehr einzu-gehen vermögen. W. Eitel/S.F.I. (13 642/2)

¹⁾ E. N. da C. Andrade u. L. S. Tsien, Proc. Roy. Soc. London (A), 159 (1937), S. 546—554 (Ref. Glastechn. Ber., 15 (1937), S. 291.).

²⁾ Poulter u. Wilson, Phys. Rev., 40 (1932), S. 877.

³⁾ H. Salmang u. A. Becker, Glastechn. Ber., 5 (1927/28), S. 520—537.

Die Struktur und Eigenschaften von sehr reinen durch Reduktion entstandenen Goldsoln. (The structure and properties of highly purified reduction gold sols.) Wo. Pauli, G. und St. Szper. Transact. Faraday. Soc., XXXV, Part. 9 (1939), Nr. 221, S. 1178. — Das Goldsol wird durch Versetzen einer verdünnten Goldchloridlösung mit verdünnter Pottaschelösung und Reduktion der entstandenen Auro-Lösung durch allmähliche Zugabe von 96%igem Alkohol bei 50—60° hergestellt. Wenn die gewünschte Rosa- oder Rotfärbung erreicht ist, wird die Lösung durch Zugabe von Wasser und Abkühlen verdünnt. Dieses Sol wird durch Elektrodialyse gereinigt und dabei gleichzeitig konzentriert. So konnten kolloide Goldlösungen von 0,4—1,8 gr. Au/l erhalten werden. Bestimmt wurden an solchen Lösungen die Leitfähigkeit, die Konzentration an Chlor-, K- und H-Ionen. Das Sol enthält nach der Elektrodialyse noch kleine Mengen von HAuCl_2 und H[Au(OH)Cl] (durch Hydrolyse entstanden). Teilchengröße und Farbe wurde nicht bestimmt. A. Dietzel. (13 706/2)

DK 546.593.31

3. Rohstoffe für die Glaserzeugung.

DK 553.637 (479.02)

Mineralogische Untersuchungen der Lagerstätten von Boratmineralien am Salzsee Inder. (Mineralogical investigation of the Inder borate deposits.) M. N. Godlewsky. Mém. Soc. Russe Minéral., 66 (1937), S. 345—368. — Nördlich des Kaspischen Meeres, unweit der Einmündung des Uralflusses in dieses, befindet sich der Salzsee Inder, an dessen Nordufer 1934 zuerst Lagerstätten von Boratmineralien gefunden worden sind. Die vorliegende ausführliche Arbeit gibt einen eingehenden Ueberblick über die geologischen Lagerungsbedingungen, welche im wesentlichen an Sedimente der Permzeit, des Mesozoikums und des Tertiär gebunden sind und durch quaternäre Trasgressionen des Kaspischen Meeres weitgehend beeinflußt werden. Ueber die Einzelheiten dieses Vorkommens ist die Arbeit von Chabakow in den Veröffentlichungen der Akademie der Wissenschaften der USSR. 1937 nachzulesen. — Die Boratvorkommen sind im wesentlichen an Ton- und Gipsvorkommen gebunden, die nach den Angaben von Mokriński und Iwanow im einzelnen stratigraphisch gedeutet wurden. Wesentlich ist die Schlußfolgerung, daß die Borate nicht auf ursprünglichen Lagerstätten liegen, sondern sekundärer Natur sind. Die unbekannt primären Borate sind durch zirkulierende Laugen im wesentlichen in Hydroboracit ($\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) aufgeführt, der nachträglich durch weitere Umsetzung mit Lösungen in Ulexit ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), Inyoit ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$), Colemanit ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), Pandemit ($\text{Ca}_5\text{B}_{12}\text{O}_{23} \cdot 8,5\text{H}_2\text{O}$), β -Ascharit (MgHBO_3) und Inderit ($\text{Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$) übergeführt wurde. — Insgesamt sind bisher 56 Boratvorkommen bekannt geworden, doch sind nicht alle von praktischem Wert; sie bilden Linsen, Zwischenlagerungen, Bänke, auch einzelne Knollenaggregate. Die massiven Borate enthalten mindestens 25% B_2O_3 , während die dispers verstreuten Borate nur 2 bis 5% B_2O_3 führen, auch vermittelnde Typen kommen vor. Die hochwertigen Borate mit über 28% B_2O_3 werden in ihrer Menge auf 400 000 t geschätzt. Sehr kennzeichnend ist das Vorkommen der wert-