

Im Auftrage der
Deutschen Glastechnischen Gesellschaft e. V.
herausgegeben von Dr.-Ing. H. Maurach.

*

Nachdruck oder Vervielfältigung im ganzen oder in Teilen ausdrücklich untersagt.
Recht der Uebersetzung in fremde Sprachen vorbehalten. — Copyright 1938 by DGG in Frankfurt a. M.

16. Jahrg.

Februar 1938

Heft 2

DK 546.21 : 666.1.031.1 : 666.1.031.13/15

Verhalten der Sauerstoffpender im Glase beim Schmelz- und Läuterungsvorgang*).

Von C. Kühl, H. Rudow, W. Weyl.

(Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Silikatforschung, Berlin-Dahlem. — Eingegangen 21. Nov. 1937.)

Es wird ein neues Verfahren beschrieben, das erlaubt, den Eintritt der ersten Glasbildung zu ermitteln. Mit Hilfe dieser Methode wird die schmelzfördernde Wirkung verschiedener Zusätze untersucht und verglichen. — Anschließend werden allgemein solche Stoffe untersucht, welche u. U. unter Zwischenbildung höherer Oxyde im Glase Sauerstoff abspalten können. Es werden die Gleichgewichte der üblichen sauerstoffabgebenden Substanzen im Glase studiert und ihre Eignung als Läuterungsmittel erörtert.

Die Reaktionen, welche sich beim Einschmelzen eines Glasgemenges abspielen, gehören zu den wichtigsten Grundlagen der Glastechnologie. Dementsprechend hat man auch schon frühzeitig diesen chemischen Vorgängen gebührende Beachtung geschenkt. Auf das ältere Schrifttum darüber soll hier nicht eingegangen werden, da es bereits an anderer Stelle sehr sorgfältig zusammengestellt und erörtert worden ist [W. E. S. Turner (1)]. Man hat diese Reaktionen auf verschiedenen Wegen erforscht, wobei hauptsächlich analytische, tensimetrische und röntgenographische Verfahren zur Anwendung gelangten. Dabei taucht die berechtigte Frage auf, wie weit sich die Ergebnisse der Laboratoriumsuntersuchungen auf technische Verhältnisse übertragen lassen. Bei den Reaktionen im festen Zustand könnte z. B. angewendet werden, daß diese trotz ihres wissenschaftlichen Interesses praktisch bedeutungslos sind, da sie zu langsam verlaufen. Ein Glasgemenge kommt beim Einlegen in einen Hafen oder eine Wanne auf Temperaturen so nahe der des schmelzflüssigen Glases, daß alle diejenigen Reaktionen gewissermaßen übersprungen werden, welche sich unterhalb 1200° bis 1300° abspielen. Diese Ansicht schien zunächst recht plausibel, doch waren experimentelle Unterlagen dafür nicht vorhanden. Für viele Reaktionen ist es auch völlig gleichgültig, ob gewisse Zwischenstufen auftreten oder nicht. Betrachten wir etwa die chemischen Reaktionen in einem Natron-Kalksilikatgemenge. Wir wissen, daß sich auch im festen Zustand Natron-, Calcium- und komplexe Natron-Kalksilikate bilden können, weiter-

hin, daß dabei zunächst zwischen Natriumkarbonat und Calciumkarbonat ein Doppelsalz von der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$ gebildet wird. Da im schmelzflüssigen Glas nur noch sehr geringe Mengen Kohlensäure vorhanden sind, so muß auch das Doppelsalz weiter reagiert haben. Für den Einschmelzvorgang als Ganzes betrachtet, ist es somit unwesentlich, ob dieses Doppelsalz als Zwischenprodukt aufgetreten ist, oder ob man durch sehr rasches Erhitzen des Gemenges seine Bildung überhaupt übergangen hat.

Ein anderes Beispiel soll jedoch zeigen, daß die Reaktionen, welche sich im Gemenge abspielen, auch ins fertige Glas hinein bedeutsam sein können. Erhitzt man ein Glasgemenge, welches Cadmiumsulfat und metallisches Aluminium enthält, langsam, so erhält man ein farbloses Cadmiumglas, während rasches Erhitzen nach Beobachtungen von Heinrichs (2) zu einem gelben Cadmiumsulfidglas führt. Der Unterschied im Reaktionsverlauf beruht wahrscheinlich auf der Tatsache, daß beim langsamen Erhitzen das Aluminiumpulver durch entweichenden Wasserdampf oxydiert wird, beim raschen Erhitzen aber eine Reaktion zwischen Cadmiumsulfat und metallischem Aluminium eintritt, welche ebenfalls zu Al_2O_3 führt, dabei aber Cadmiumsulfid bildet. Dieses Beispiel möge genügen, um den grundsätzlichen Unterschied hervorzuheben zwischen den Reaktionen, welche sich in einem langsam erhitzten und einem rasch erhitzten Gemenge abspielen können.

Trotz der großen Wichtigkeit hat es, wie erwähnt, an Unterlagen gefehlt für den Temperaturanstieg im einschmelzenden Gemenge. Es war daher sehr wertvoll, daß H. Jebesen-Marwedel (3) Daten darüber zur Verfügung stellte. Aus diesen Daten geht her-

*) Ein Teil der Ergebnisse dieser Arbeit wurde von C. Kühl zur Erlangung der Doktorwürde als Dissertation an der Universität Berlin eingereicht. (Bespr. dieser Diss. s. Glastechn. Ber., 16 (1938), H. 1, S. 24.)

vor, daß ein Gemenge sich nur sehr langsam auf die Schmelztemperatur des Glases erwärmt. Die geringe Wärmeleitfähigkeit des Gemengehaufens und seine abkühlende Wirkung auf das umgebende flüssige Glas bewirken, daß das Innere des Gemengehaufens häufig über $\frac{1}{2}$ Stunde auf Temperaturen unterhalb 1200° bleibt. Diese Tatsache beleuchtet die Wichtigkeit derjenigen Reaktionen, welche sich bei relativ niederen Temperaturen abspielen.

Die vorliegende Arbeit bildet einen Beitrag zu diesem Fragenkomplex; es sollen diesmal aber besonders diejenigen Reaktionen berücksichtigt werden, welche den Sauerstoffhaushalt des Glases, die Läuterung und die Gleichgewichte zwischen Oxyden verschiedener Wertigkeit, etwa FeO und Fe_2O_3 , beeinflussen. Beim Studium dieser Einschmelzvorgänge erschien es uns wichtig, ein Verfahren zu besitzen, welches den Eintritt der Glasbildung im Gemenge zu ermitteln und abzuschätzen erlaubt. Eine solche Methode ist auf verschiedene Probleme der Silikatforschung anwendbar; sie soll daher zunächst beschrieben und an Hand von Beispielen erläutert werden.

Für unsere vorliegende Aufgabe ist es wesentlich, den Eintritt der Glasbildung zu kennen, denn von diesem Augenblick an bilden sich im niederschmelzenden Gemenge gewissermaßen abgeschlossene Zellen, so daß für den weiteren Verlauf der Reaktionen nicht mehr die Ofenatmosphäre wirksam ist, sondern diejenige Gasphase maßgebend wird, welche aus dem reagierenden Gemenge selbst hervorgeht. Beim Studium von Reaktionen zwischen Karbonaten und Kieselsäure, wie wir diese früher für das System BaCO_3 - CaCO_3 - SiO_2 ausgeführt haben [Krause und Weyl (4)], ist die Ofenatmosphäre von ziemlich geringem Einfluß. Die entwickelte Kohlensäure entweicht aus dem Gemenge, und der Reaktionsablauf wird nur unwesentlich beeinflußt, wenn man den Partialdruck der Kohlensäure auf Null hält (Vakuum oder strömendes inertes Gas) oder auf 1 at ansteigen läßt. Solche Druckveränderungen werden quantitativ kleine Verschiebungen in der Reaktionsgeschwindigkeit bewirken, grundsätzlich aber den Reaktionsverlauf nicht wesentlich beeinflussen können. Ganz anders ist es bei denjenigen Gemengereaktionen, an denen etwa Fe_2O_3 teilnimmt. Die Zersetzung des Fe_2O_3 durch reduzierende Gase oder durch Abpumpen des sich entwickelnden Sauerstoffs führt zur Bildung von FeO-Gläsern, die Anwendung von höheren Sauerstoffkonzentrationen zu Fe_2O_3 -Gläsern. Normalerweise haben wir jedoch sauerstoffübersättigte Schmelzen, also Ungleichgewichte zwischen FeO, Fe_2O_3 und der Ofenatmosphäre vorliegen. Zur Bildung solcher sauerstoffübersättigter Schmelzen ist ein rechtzeitiger Abschluß der Gemengzellen von der Ofenatmosphäre wichtig, denn nur dann kann der aus dem Nitrat sich bildende Sauerstoff voll zur Wirksamkeit gelangen.

Nachweis des Auftretens einer Glasschmelze durch Fluoreszenz.

Das Auftreten einer Glasschmelze kann dadurch sichtbar gemacht werden, daß man dem reagierenden Gemenge einen kleinen Anteil Natriumuranat als Fluoreszenz-Indikator zusetzt. Natriumuranat zeigt im gefilterten Ultraviolettlicht der Analysenquarzlampe keine Fluoreszenz; löst es sich jedoch, wenn auch nur spurenweise, in dem sich bildenden Glase, so ist dieses durch seine intensiv grüne Fluoreszenz deutlich erkennbar. Früher haben wir solche Untersuchungen mit Kobaltoxyd als Farbindikator ausgeführt und ebenfalls deutliche Effekte erhalten; doch sind diese nicht eindeutig, da das eingeführte Kobaltkarbonat auch mit anderen Gemengebestandteilen, etwa Zinkkarbonat oder Aluminiumoxyd, zu farbigen Verbindungen reagieren kann. Die Verwendung von Uranoxyd bzw. Natriumuranat bietet den weiteren Vorteil, daß sie auch ein annähernd quantitatives Bild über den Anteil der Glasphase ergibt. So wurde z. B. in einem Glasgemenge, welches schuppige Borsäure enthielt, gefunden, daß die erste Glasbildung dort eintritt, wo sich die Borsäureschuppen befinden. In einem anderen Falle konnte gezeigt werden, daß an befeuchteten Stellen des Gemenges die Glasbildung früher eintritt; die benetzten Stellen zeigten bereits grüne Fluoreszenz, während die trocknen Anteile noch dunkel waren. Dies steht im Einklang mit der von H. Jepsen-Marwedel (5) beobachteten Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Anfeuchten des Gemenges.

Die vorliegenden Versuchsreihen wurden so ausgeführt, daß die verschiedenen Glasgemenge (Tafel 1) nach sorgfältiger Mischung durch Trockenpressen zu Pastillen (von etwa 2 cm Durchmesser) geformt und diese Pastillen dann im elektrischen Ofen auf verschiedene Temperaturen erhitzt wurden. Nach erfolgter Erhitzung wurden dieselben unter der Analysenquarzlampe auf ihre Fluoreszenz geprüft.

Tafel 1. Zusammensetzung der Gemenge.

I	Grundgemenge (1 Mol Na_2CO_3 , 1 Mol CaCO_3 , 6 Mol SiO_2)
II	„ + 0,01 Mol B_2O_3
III	„ + 0,1 Mol B_2O_3
IV	„ + 0,1 Mol Na_2HPO_4
V	„ + 0,1 Mol $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
VI	„ + $\frac{1}{2}$ des Na_2O -Gehaltes als Na_2SO_4
VII	„ + $\frac{1}{2}$ des CaO -Gehaltes als $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
VIII	„ + $\frac{1}{2}$ des Na_2O -Gehaltes als Na_2HPO_4
IX	„ + $\frac{1}{2}$ des Na_2O -Gehaltes als NaH_2PO_4
X	„ + $\frac{1}{2}$ des Na_2O -Gehaltes als Na_3PO_4
XI	„ + 0,1 Mol As_2O_3 .

Als Indikator wurde 0,1% Natriumuranat zugesetzt.

Als Maß für den Ablauf der Reaktionen diente die Bestimmung des Kohlen säureverlustes. Das Auftreten einer Glasphase kann aus der Fluoreszenz erkannt werden; dabei ist zu beachten, daß die Glasphase durchaus nicht immer mit dem Auftreten einer schmelzflüssigen Phase identisch zu sein braucht. Wir haben früher [Krause u. Weyl (4)] das Auftreten der ersten Schmelzphase dadurch nachgewiesen, daß wir bei unseren Reaktionen im festen Zustand jeweils die Leitfähigkeit des reagierenden Gemenges bestimmten. Wenn auch die kristallisierten Phasen bei den untersuchten Temperaturen eine erhebliche Eigenleitfähigkeit besitzen, so ist doch der Uebergangswiderstand zwischen den einzelnen Körnern des Gemenges so groß, daß sich das Auftreten einer verbindenden Schmelzphase durch einen starken Anstieg in der Leitfähigkeit deutlich zu erkennen gibt. Uns interessiert jedoch nicht so sehr die Schmelzphase im allgemeinen, als das Auftreten einer zähen, glasig erstarrenden Schmelze, welche die oben beschriebenen Wirkungen auf den weiteren Reaktionsverlauf ausübt.

Einem Gemenge eines Natron-Kalksilikatglases wurden verschiedene Zusätze gemacht, so daß die schmelzfördernde Wirkung der Borsäure und der Phosphorsäure verglichen werden konnte. Dies geschah aus dem Grund, weil die Frage auftauchte, ob es möglich ist, die Borsäure durch andere Anionen im Glas zu ersetzen, wenigstens in den Fällen, wo es lediglich auf ihre schmelzfördernde Wirkung ankam.

Der Fortschritt der Reaktion im Glasgemenge ist in der Tafel 2 aus den Kohlen säureverlusten zu ersehen.

Für verschiedene Temperaturen ist angegeben, wie viele Procente des Gesamtkohlensäuregehaltes bei den einzelnen Wärmebehandlungen entwichen sind. Dies ist zwar nicht ein absolutes Maß für die stattgefundene Reaktion, da wir uns in einem Temperaturgebiet befinden, bei dem das Calciumkarbonat selbst schon erhebliche Dissoziation zeigt; es kann jedoch annähernd dazu dienen, die Reaktionsgeschwindigkeit verschiedener Gemenge qualitativ mit-

einander zu vergleichen. Betrachten wir z. B. die Gemenge I bis III, so zeigt sich, daß das Grundgemenge (I) bei 600° kaum reagiert hat, das Gemenge III (0,1 Mol B₂O₃) aber bereits 40% seiner Kohlen säure verloren hat. Dem Gemenge II kommt entsprechend seinem kleineren Borsäuregehalte eine Mittelstellung zu. Bei 800° ist der Unterschied zwischen Gemenge I und II fast völlig verwischt; beide haben bei dieser Temperatur etwas weniger als die Hälfte ihres Kohlen säuregehaltes verloren. Der Borsäurezusatz in Gemenge III hat dort ein weitgehendes Reagieren (96,4%) bewirkt. — In ähnlicher Weise lassen sich die Wirkungen des Phosphatzusatzes erörtern, wobei es, wie man sieht, keineswegs gleichgültig ist, in welcher Form das Phosphat dem Glas zugeführt wird. — Eine reaktionsfördernde Wirkung übt auch das Arsenik aus. Schon bei Temperaturen von 600° konnte durch Zusatz von 0,1 Mol As₂O₃ über die Hälfte der Kohlen säure ausgetrieben werden (60,2%).

Bei unseren Betrachtungen interessiert jedoch nicht so sehr die Geschwindigkeit der Reaktion, als die Frage, welcher Teil der Reaktionen ohne Glasbildung verläuft. Die Tafel 3 gibt an, bei welchen Temperaturen die erste Fluoreszenz beobachtet werden konnte, bzw. wie sich mit steigender Temperatur die Fluoreszenz verstärkt. Aus dieser Tabelle entnehmen wir bei den Gemengen I bis III die schmelzfördernde Wirkung der Borsäure; wir entnehmen aber auch aus dem Gemenge XI, daß die reaktionsfördernde Wirkung des Arseniks, welche sicherlich auf der Bildung einer polyeutektischen Salzschnmelze beruht, den Eintritt der Glasbildung kaum fördert. Die Glasbildung, d. h. die Fluoreszenz, wird gegenüber der des Grundgemenges um 50° heruntersetzt, die Reaktion aber um über 200°. Welches ist nun im technologischen Sinn die Wirkung eines solchen Zusatzes? Nehmen wir den extremen Fall an, daß durch die Vermittlung eines leicht schmelzenden Salzes ein 100%iger Umsatz erfolgt, bei Temperaturen, bei denen noch keine Glasbildung eintritt, so würde in diesem Falle bei weiterer Steigerung der Tem-

Tafel 2. CO₂-Verluste der untersuchten Gemenge bei Temperaturen zwischen 600 und 925 °C.

Temp. (°C)	% CO ₂ -Verlust der Gesamtkohlensäure (in % CO ₂) für das Gemenge Nr.										
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI
600	3,4	12,6	41,3	18,7	3,3	0	0	19,7	18,8	7,4	69,2
650	—	—	53,8	25,2	5,8	4,1	7,2	21,2	53,4	12,5	62,0
700	13,9	19,3	66,6	31,3	12,6	11,6	7,2	21,6	61,9	17,4	67,8
725	—	—	75,7	—	—	—	—	—	—	—	—
750	22,6	—	—	44,0	21,6	19,5	23,8	36,1	68,1	41,3	72,1
760	—	—	88,5	—	—	—	—	—	—	—	—
780	—	40,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
790	—	—	—	61,4	—	—	—	—	—	—	—
800	44,7	45,3	96,4	—	43,8	38,7	45,0	66,0	85,1	69,4	80,9
820	—	—	—	72,7	—	—	—	—	—	—	—
835	—	69,8	—	—	—	—	—	—	—	—	—
850	75,7	86,1	—	91,9	71,8	80,1	70,5	85,9	92,5	92,6	92,5
875	92,2	92,9	—	93,1	79,5	90,3	86,1	94,8	95,7	96,1	94,9
900	98,3	97,2	—	97,4	88,6	99,2	95,1	93,6	96,5	95,7	96,3
925	99,4	100,0	—	—	88,7	—	—	—	—	—	—

Tafel 3. Fluoreszenz der untersuchten Gemenge bei verschiedenen Temperaturen.

Fluoreszenz	Temperaturen (°C) der Fluoreszenz der Gemenge										
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI
schwach	875	800	650	850	—	900*)	—	875	800	875	—**)
mittel	900	850	700	875	—	—	875	900	850	900	850
stark	925	900	760	—	—	—	900	—	875	—	875
sehr stark	—	925	800	900	—	—	—	—	900	—	900

*) Sehr schwach.

**) Von 600 bis 800° findet sich an der Oberfläche eine schwache bis mittlere Fluoreszenz, im Innern der Tablette keine Fluoreszenz. Erst ab 850° Fluoreszenz durch die ganze Tablette. (Glasbildung durch oberflächliche Oxydation der Arsenite zu Arseniaten.)

peratur, d. h. der beginnenden Glasschmelze, ein Gemenge vorliegen, welches von Gasen (Kohlensäure) nahezu völlig frei ist. Die weitere Homogenisierung der Schmelze würde dadurch sehr verlangsamt, weil die dazu gehörige Blasenbildung fehlt. Wir sehen daraus, von welcher entscheidenden Bedeutung für den Verlauf der Glasschmelze der Eintritt der Glasbildung ist. Ebensovienig wie wir ein blasenfreies Glas lediglich aus gasfreien Gemengebestandteilen oder nur aus Scherben erschmelzen können, ist es denkbar, daß wir dann ein gut durchgeschmolzenes Glas erhalten, wenn wir die silikatbildenden Reaktionen vor dem Eintritt der Glasbildung zu Ende führen.

Ohne hier auf eine weitere Auswertung des vorliegenden Beobachtungsmaterials eingehen zu wollen, betonen wir nur, daß diese allgemeine Folgerung zum Verständnis der weiteren Untersuchung nötig ist.

Die folgenden Ausführungen befassen sich mit dem Verhalten der Sauerstoffspender im Glase. Es sollen ganz allgemein solche Reaktionen besprochen werden, welche, u. U. unter Zwischenbildung von höheren Oxyden, Sauerstoff im schmelzflüssigen Glase abspalten können. Wie wir sehen werden, ist dabei kein so großer Unterschied zwischen solchen Substanzen, welche direkt als höheres Oxyd in das Gemenge eingeführt werden, und solchen, welche erst aus der umgebenden Luft bzw. aus den Reaktionsgasen Sauerstoff aufnehmen. Obwohl derartige Reaktionen für die Farbe des Glases von Wichtigkeit sind und die Grundlage für die Läuterung bilden, sind sie bisher noch kaum bearbeitet worden. Es ist verständlich, daß die folgenden Ergebnisse bei Veränderung des Grundglases einer gewissen Variation unterliegen müssen; die im vorigen Abschnitt besprochene Glasbildungstemperatur spielt dabei eine entscheidende Rolle.

Verhalten des Salpeters.

Trotz der Versuche, den Salpeter im Glase durch andere Stoffe (wie Superoxyde, Chlorate und Perchlorate) zu ersetzen (6), bildet er auch heute noch das wichtigste Mittel zur Einführung von Sauerstoff in ein Glasgemenge. Wir müssen seine Wirkung so verstehen, daß er zunächst einmal zufällig in das Glas geratene organische Verunreinigungen verbrennt und so z. B. die Abscheidung von Blei aus Kristallglas-

gemengen verhindert, dann aber seinen Sauerstoff an andere Oxyde überträgt ($\text{As}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{As}_2\text{O}_5$).

Salpeter allein hat ebensowenig wie die vorgeschlagenen Ersatzstoffe die Fähigkeit, seinen Sauerstoff bis ins schmelzflüssige Glas hinein zu erhalten. Erhitzt man Salpeter in einem Glasgemenge, so beginnt bei etwa 500° unter Abgabe von Sauerstoff die Bildung von Nitrit, bei etwa 700° durchläuft der Nitritgehalt des Gemenges einen Höchstwert und sinkt dann wieder. Im Gegensatz zu der Nitritbildung aus Salpeter, welche durch die anderen Gemengebestandteile (etwa das Calciumcarbonat oder die Kieselsäure) nur unwesentlich beeinflußt wird, wird der Zerfall des Nitrites durch Kieselsäure sehr stark begünstigt.

In Bild 1 ist die Nitratzersetzung (Kurve 1) sowie die Nitritbildung (Kurve 2)

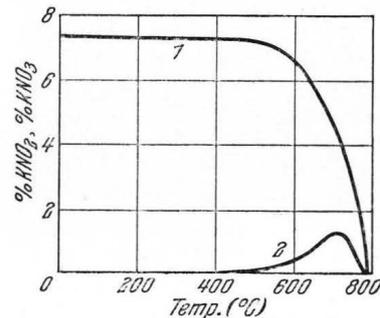


Bild 1. Verhalten des Salpeters im Glasgemenge.

Kurve 1: Abnahme des Nitratgehaltes.

Kurve 2: Intermediäre Nitritbildung.

in einem Glasgemenge dargestellt. Das verwendete Gemenge bestand aus 14,5% Na_2CO_3 , 6,8% KNO_3 , 17,1% CaCO_3 , 61,5% SiO_2 , entsprechend einem Glase mit 0,8 Mol Na_2O , 0,2 Mol K_2O , 1 Mol CaO , 6 Mol SiO_2 . Der Verlauf der Reaktionen im Gemenge wurde dadurch verfolgt, daß in den verschieden erhitzten Proben Nitrat und Nitrit analytisch bestimmt wurden. Hierzu wurde die Substanz mit 2 n Natronlauge gekocht und die Lösung vom Unlöslichen abfiltriert. In der Lösung, welche alles Nitrat und Nitrit enthält, wurde das Nitrit nach dem Verfahren von Lunge durch Oxydation mit Kaliumpermanganat bestimmt. Für die Ermittlung des Nitratgehaltes wurde eine Bestimmung des Gesamtstickstoffes ausgeführt, indem Nitrat und Nitrit gemeinsam in alkalischer Lösung mit Devardascher Legierung zu Ammoniak reduziert und das gebildete Ammoniak in eine Vorlage mit Salzsäure bestimmter Konzentration überdestilliert wurde.

Da das Gemenge beim Erhitzen infolge der Austreibung von Kohlensäure an Gewicht ver-

liert, so ändern sich die Prozentgehalte der Gemengebestandteile. Alle Analysenzahlen sind daher auf die Ausgangssubstanz — also einschließlich des Glühverlustes — bezogen worden.

Verhalten des Arsens.

Wie wir gesehen haben, erfolgt die Zersetzung des Salpeters und die des Nitrites im Glasgemenge so rasch, daß oberhalb 1000° von diesen Substanzen bestimmt keine Sauerstoffabgabe mehr zu erwarten ist. Zur Läuterung verwendet man daher niemals Salpeter allein, sondern nur in Verbindung mit Arsenik oder (seltener) Antimon.

Die Frage nach dem Verhalten des Arsens blieb lange Zeit unbeantwortet, und es finden sich im Glas-Schrifttum die verschiedensten Vermutungen über seine Wirkung.

Zunächst steht eindeutig fest, daß Gläser Arsenik auch im schmelzflüssigen Zustand beibehalten können (7), und daß die Wirkung des Arsens nicht auf seiner raschen Verdampfung beruht.

Die Frage nach der Oxydationsstufe des Arsens im Glas ist weniger leicht zu beantworten. Versuche, welche an wasserlöslichen Gläsern durchgeführt wurden, können in dieser Beziehung nicht gewertet werden, da Oxydationsgleichgewichte sehr stark von der Zusammensetzung des Grundglases abhängen, und da basische Gläser die Bildung der höheren Oxydationsstufe begünstigen. In normalen Gläsern bietet die Bestimmung des Arsens sehr große Schwierigkeiten, so daß wir zunächst ein zweckmäßiges Analyseverfahren auszuarbeiten hatten. Zu diesem Zweck wurde die Methode von Allen und Zies (8) entsprechend abgeändert, und diese erwies sich trotz der Fehlergrenze von etwa 1% als brauchbar für die Bearbeitung des vorliegenden Problems.

Bestimmung von As₂O₃.

Das Verfahren von Allen und Zies beruht darauf, daß dreiwertige Arsenverbindungen mit Flußsäure flüchtiges Arsenotrifluorid bilden, während Verbindungen des fünfwertigen Arsens von Flußsäure nicht angegriffen werden.

Im einzelnen wurde wie folgt gearbeitet:

Für das Abdestillieren des Arsenotrifluorids wurde ein Destillationsapparat aus Platin benutzt, wie er in Bild 2 wiedergegeben ist. Der Apparat bestand aus

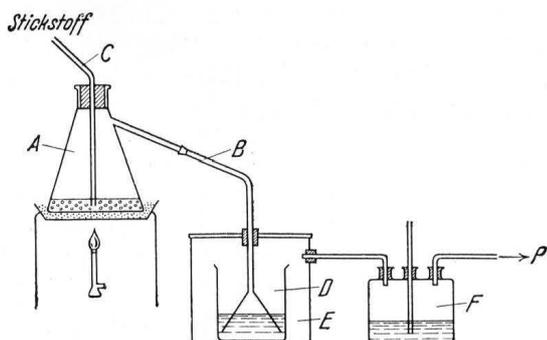


Bild 2. Apparatur zur Bestimmung von As₂O₃ als Fluorid.

dem Destilliergefäß A und dem zu einem Trichter erweiterten Uebergangrohr B; zum Durchleiten von Stickstoff diente das Einlaßrohr C. Das Becherglas D für die Absorption der Destillationsprodukte befand sich unter einer Glasglocke E, welche über das Niveaugefäß F an eine Wasserstrahlpumpe P angeschlossen war. Hierdurch war es möglich, die Destillation unter Unterdruck vorzunehmen und so einem bei Undichtwerden der Platinschliffe zu befürchtenden Verlust an Destillat zu begegnen.

Für die Ausführung der Destillation wurde etwa 1 g Glas bzw. Gemenge eingewogen und mit dem Fünffachen der theoretisch berechneten Menge an Calciumfluorid und konzentrierter Schwefelsäure (4 g CaF₂ + 8 cm³ H₂SO₄) versetzt. Es erwies sich als notwendig, statt Flußsäure, wie es bei Allen und Zies beschrieben ist, Calciumfluorid und konzentrierte Schwefelsäure zu verwenden, denn es mußte wasserfrei gearbeitet werden, da sich sonst das absteigende Platinrohr infolge Hydrolyse des entweichenden Siliciumtetrafluorids verstopfte.

Das Destillat wurde in überschüssiger Kalilauge (5 g KOH) aufgefangen, wozu eine Destillationsdauer von 1½ Std. erforderlich war. Während der Destillation wurde Stickstoff durch die Apparatur geleitet und dadurch ein Zurücksteigen der Kalilauge vermieden. Nach beendigter Destillation wurde das Destillat mit Schwefelsäure angesäuert, die dabei abgeschiedene Kieselsäure durch ein Membranfilter abfiltriert und das Filtrat mit einem Ueberschuß von Natriumkarbonat neutralisiert. Darauf wurde in üblicher Weise mit 0,1 n Jodlösung auf As₂O₃ titriert.

Bestimmung von As₂O₅.

Zur Bestimmung des fünfwertigen Arsens wurde etwa 1 g Einwaage in einer Platinschale mit 5 cm³ konzentrierter Schwefelsäure und mit 7 bis 8 cm³ 40%iger Flußsäure versetzt. Nach dem Eindampfen bis zum Auftreten von Schwefelsäuredämpfen wurde der Inhalt der Schale mit Wasser in einem Erlenmeyerkolben gespült. Das vorliegende fünfwertige Arsen wurde nach Gooch und Browning (9) in stark saurer Lösung mit Jodwasserstoff unter Verkochung des Jods reduziert. Um die Austreibung des Jods zu erleichtern, wurde ein Kohlendioxidstrom durchgeleitet. Die farblose, bzw. schwach gelbe Lösung wurde dann zunächst mit Soda und dann mit einem Ueberschuß von Natriumbikarbonat neutralisiert. Schließlich wurde das Arsen wie oben mit 0,1 n Jodlösung titriert.

In zahlreichen Versuchen wurde das Verfahren geprüft, indem Mischungen von einem Natronkalksilikat mit bestimmten Mengen As₂O₃ und As₂O₅ analysiert wurden. Dabei ergab sich, daß die beobachteten Fehler bis zu 1% absolut betragen, und zwar wurde As₂O₃ meist etwas zu hoch, As₂O₅ etwas zu tief gefunden. Dieser Fehler konnte nicht ausgeschaltet werden; er kann vielleicht folgendermaßen erklärt werden: Entweder wird etwas As₂O₅ durch Verunreinigungen (Staub) der Schwefelsäure reduziert, oder es wird eben doch etwas As₂O₅ durch Flußsäure angegriffen. Hat sich aber einmal AsF₅ gebildet, so ist es, ebenso wie AsF₃, flüchtig.

Ergebnisse der analytischen Nachprüfung von Schmelzen mit As₂O₃.

Es wurde ein Glasgemenge hergestellt für ein Natronkalksilikat der molaren Zusammensetzung Na₂O . CaO . 6 SiO₂ + 10 Gew.-% As₂O₃. Diesem Gemenge wurde das Arsenik als trockenes, analysenreines Arsenik zugegeben und der Gehalt im fertigen Gemenge nochmals durch Analyse kontrolliert. Bei 300° zeigt sich bereits

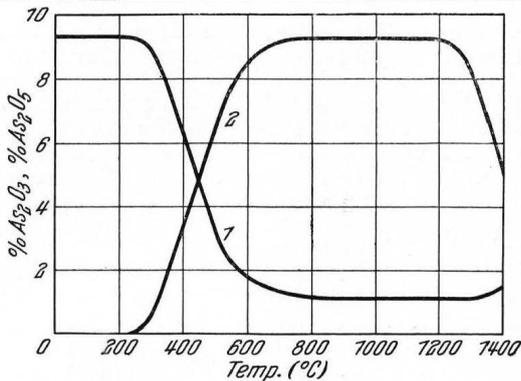


Bild 3. Wechselbeziehung zwischen As₂O₃ und As₂O₅ im Natronkalksilikat-Gemenge.
Kurve 1: Gehalt an As₂O₃.
Kurve 2: Gehalt an As₂O₅.

die erste Aenderung und das Auftreten kleiner Mengen Arsenpentoxyd. Die analytische Bestimmung ergab für den weiteren Erhitzungsverlauf Werte, die in Bild 3 dargestellt sind. Die Kurve 1 bedeutet dabei die Veränderung des As₂O₃-Gehaltes, die Kurve 2 die des As₂O₅-Gehaltes. Wie bei der Erörterung des Analysenverfahrens erwähnt wurde, fallen die absoluten Werte von As₂O₃ stets zu hoch, die von As₂O₅ stets zu niedrig aus. Berücksichtigt man dies, so kann man annehmen, daß oberhalb 800° praktisch kein As₂O₃ mehr vorliegt, vielmehr das gesamte Arsen als As₂O₅ im schmelzenden Gemenge enthalten ist. Oberhalb 1300° tritt dann durch thermische Dissoziation des As₂O₅ unter Sauerstoffentwicklung wieder As₂O₃ auf. Aus der Schmelze vermag As₂O₃ zu entweichen, so daß sich der Gehalt an Gesamtarsen entsprechend vermindert.

Tensimetrische Nachprüfung von Schmelzen mit As₂O₃.

Die analytische Untersuchung besitzt den Nachteil, daß es nicht möglich ist, die Veränderung in einunddemselben Gemenge stetig zu verfolgen. Aus diesem Grunde wurden weitere Untersuchungen mittels eines Tensimeters angestellt.

Für die tensimetrischen Messungen diente eine Apparatur, die in Bild 4 schematisch wiedergegeben ist. Die zu erhitzende Substanz wurde in einem Platinschiffchen oder in einem Platintiegel in das Reaktionsgefäß A eingeführt, das durch den Ofen B beheizt werden konnte. Zur Temperaturmessung diente ein Thermoelement, dessen freie Enden in zwei Ansatzstutzen des Verbindungsstückes e in Quecksilber eintauchten; durch zwei in die Stutzen eingeschmolzene Platindrähte wurde die Verbindung mit den Klemmen des Galvanometers D hergestellt. Für die rasche Evakuierung der Apparatur diente eine bei E ange-

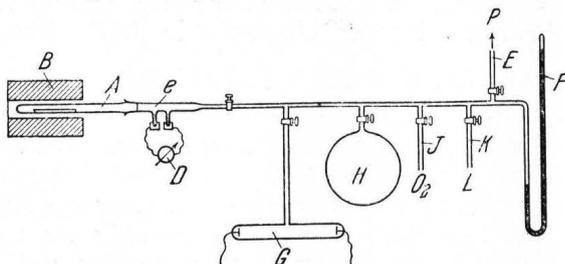


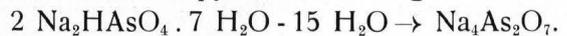
Bild 4. Apparatur für die tensimetrischen Untersuchungen.

schlossene zweistufige Hochvakuum-Oelpumpe P der Firma A. Pfeiffer. Der Gasdruck wurde an einem Quecksilbermanometer F abgelesen. Damit die Apparatur rasch auf ihre Dichtigkeit geprüft werden konnte, besaß sie ein Geißlerrohr G. Der Rundkolben H von 1 Liter Inhalt war angeschlossen, um eine Eichung des Apparatvolumens vornehmen zu können. Weitere Ansatzstutzen J und K dienten zur Füllung der Apparatur mit Sauerstoff (in Bild 4: O₂) bzw. Luft (L). Die einzelnen Teile der Apparatur waren durch Schiffe miteinander verbunden, welche durch Picein gedichtet wurden.

Es wurden zwei derartige Apparaturen aufgestellt, die eine für Temperaturen bis 800° mit einem Reaktionsgefäß aus Quarzglas, die andere für Temperaturen bis 1400° mit einem solchen aus gasdichter K-Masse der Staatlichen Porzellan-Manufaktur. Die Erhitzung erfolgte im Temperaturgebiet unterhalb 800° mit Chromnickel-Außenwicklung, im Gebiet der hohen Temperaturen durch einen Ofen mit Platin-Innenwicklung.

Versuche mit reinem As₂O₅ führten zu dem Ergebnis, daß oberhalb 600° merkliche Mengen Sauerstoff abgegeben werden, daß diese Reaktion bei 750° mit erheblicher Geschwindigkeit verläuft und bei etwa 850° zu Ende ist. Die Werte für die Sauerstoffabgabe, welche tensimetrisch gemessen wurden, sind in Bild 5, Kurve 1, in Prozent der in der Ausgangssubstanz enthaltenen abgebbaren Sauerstoffmenge ausgedrückt.

Aehnlich wurde die Untersuchung des Zerfalles von Natriumpyroarseniat durchgeführt. Aus kristallisiertem Natriumarseniat wurde durch Trocknen über Phosphorpentoxyd bei 300° Natriumpyroarseniat hergestellt:



Die Kurve 2 des Bildes 5 zeigt, daß das Natriumpyroarseniat seinen Sauerstoff bis zu viel höheren Temperaturen festhält. Erst bei etwa 1000° wurde unter unseren Versuchsbedingungen Sauerstoff merklich abgegeben, und selbst bei 1400° ist im Verlauf von 2 Stunden nur etwa 1/4 der abgebbaren Sauerstoffmenge in Freiheit gesetzt worden. Hierbei ist jedoch zu beachten, daß die abgebbare Sauerstoffmenge bei reinen Pyroarseniaten wahrscheinlich kleiner ist, als wir sie aus dem Uebergang in Arsenite berechnet haben. Neuere Untersuchungen von H. Guérin (10), welche sich mit dem Zerfall von Arseniaten befassen, zeigen, daß hier sehr komplizierte Reaktionsmechanismen vorliegen, welche für den Fall der Erdalkaliarseniate geklärt werden konnten. Nach Guérin sind die dreibasischen Orthoarseniate von Calcium, Strontium und Barium beständig, und ihre Schmelzpunkte konnten zu 1455°, 1635° und 1605°C bestimmt werden. Die Pyroarseniate der Erd-

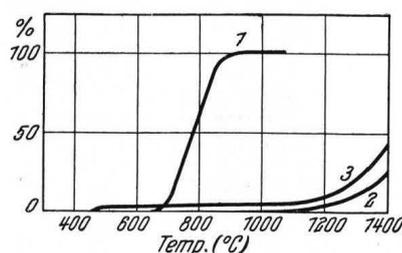
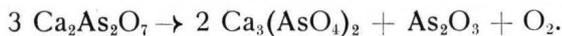


Bild 5. Tensimetrisch gemessene Sauerstoffabgabe in % der abgebbaren Menge.
Kurve 1: As₂O₅.
Kurve 2: Na₄As₂O₇.
Kurve 3: Na₄As₂O₇ + Na₂O . 4 SiO₂.

alkalien sind bis etwa 800° beständig und zersetzen sich oberhalb dieser Temperatur unter Sauerstoffabgabe in dreibasische Arseniate und arsenige Säure gemäß folgender Gleichung:



Im Glase ist die Bildung von dreibasischen Arseniaten kaum möglich; wir haben also damit zu rechnen, daß bei der Einführung von As_2O_5 in ein saures Glas der Arseniatrest in einer Form vorliegt, welche thermisch zerfällt. Die Kurve 3 des Bildes 5 zeigt, wie sich eine äqui-molekulare Mischung von Natriumpyroarseniat mit Natronsilikat (1:4) beim Erhitzen verhält. Das saure Silikat begünstigt die Sauerstoffabgabe, so daß die Werte oberhalb denen der Kurve 2 zu liegen kommen.

Die beschriebenen Versuche zeigen, daß Arseniate bzw. Arsenpentoxydzusatz zu solchen Gläsern, welche Alkalien und Erdalkalien enthalten, ihren Sauerstoff bis in das Gebiet der Glasläuterung festzuhalten vermögen.

Es sollte nun noch festgestellt werden, ob die Möglichkeit besteht, daß vorhandene Sauerstoffgispfen etwa durch Erhöhung des Druckes oder beim langsamen Abkühlen des Glases wieder resorbiert werden können, indem sie vorhandene Arsenite zu Arseniaten oxydieren. Zu diesem Zwecke wurden arsenhaltige Gläser, welche entsprechend ihren Analysen steigende Mengen Arsenik enthielten, in der beschriebenen Tensimeterapparatur 4 Stunden lang unter Sauerstoff von $\frac{1}{2}$ at bei 500° gehalten. Die Sauerstoffmenge wurde vor und nach dem Versuch gemessen und in Prozent des möglichen Umsatzes ausgedrückt. Um die Abgabe kleiner Kohlensäure- und Wassermengen, welche möglicherweise noch in den Gläsern enthalten sein konnten, unschädlich zu machen, wurde in die Tensimeterapparatur je ein Schiffchen mit Kaliumhydroxyd und Phosphorpentoxyd eingeführt. Die Ergebnisse der Messungen sind in der Tafel 4 zusammengestellt.

Tafel 4. Sauerstoffaufnahme arsenhaltiger Gläser.

Na-Ca-Silikatglas, enthaltend		Einwaage (g)	Aufgenommene O_2 -Menge	
As_2O_3 (%)	As_2O_5 (%)		(cm^3)	(%)
3,2	1,4	2,1	1,9	56
7,7	1,6	2,1	1,7	44
3,7	3,3	2,1	3,0	38
1,9	5,7	2,0	3,4	28

Es sei nachdrücklich darauf hingewiesen, daß die Sauerstoffaufnahme bei den vorliegenden Versuchen bestimmt nicht ihr Ende erreicht hat, daß wir keinerlei Gleichgewichte zwischen Arseniaten und Arseniten daraus ableiten dürfen, daß vielmehr die Diffusionsgeschwindigkeit des Sauerstoffs durch das Glas für die Umsetzung maßgebend war.

Könnte durch diese Versuche also auch nur qualitativ gezeigt werden, daß im Glas enthaltenes dreiwertiges Arsen bei Temperaturen um 500°C Sauerstoff aufzunehmen vermag, so er-

öffnet diese Feststellung für die Technik die Möglichkeit einer nachträglichen Resorption von Sauerstoffgispfen während der Abkühlung durch etwa noch vorhandenes Arsenik.

Arsengehalt und Läuterung.

Die Reaktionen der Arsenoxyde bzw. die Gleichgewichte zwischen Arsenik und Arsenpentoxyd im Glase sind für die Glastechnik in verschiedener Hinsicht von Bedeutung. Der Zerfall des As_2O_5 in As_2O_3 und Sauerstoff bildet nämlich die Grundlage des Läuterungsvorgangs solcher Gläser, deren Gemenge Arsenik enthielt. Zum anderen beeinflußt Sauerstoffaufnahme und Sauerstoffabgabe im Glase durch As_2O_3 und As_2O_5 alle die Reaktionen, an denen Sauerstoff beteiligt ist, also die Gleichgewichte zwischen färbenden Oxyden verschiedener Wertigkeit.

Das Einschmelzen eines Glasgemenges ist in seinem ersten Stadium von einer starken Gasentwicklung begleitet; sie ist eine wesentliche und notwendige Begleiterscheinung des Schmelzvorganges und zur Durchmischung und Homogenisierung der Masse unerlässlich. So notwendig die Blasenbildung während des Schmelzens ist, so störend sind die Blasen im fertigen Glase. Man sieht sich daher genötigt, die verbleibenden Gasblasen in irgendeiner Weise auszutreiben, d. h. die Schmelze zu läutern. Hierzu können verschiedene Wege beschritten werden.

Zunächst ist es notwendig, einen geeigneten Temperaturgang einzuhalten, denn eine nachträgliche Temperaturerhöhung eines bereits geläuterten Glases kann zu erneuter Blasenbildung führen. Darum empfiehlt Zschimmer (11), das geschmolzene Glas schnell erheblich über die Bildungstemperatur zu erhitzen und dann rasch etwas mit der Temperatur zurückzugehen, um so durch Verminderung der Viskosität und Erhöhung des Gasdruckes im Glase eine beschleunigte Gasabscheidung herbeizuführen und dann das Glas in dem entgasten Zustande zu erhalten (Zschimmers Verfahren des Temperaturstoßes).

Ein anderes Mittel besteht in dem „Blasen“ oder „Bülwern“ des Glases. Dieser Vorgang wird dadurch eingeleitet, daß man leicht verdampfbare Stoffe in die Glasschmelze eintaucht und durch deren heftiges Verdampfen die ganze Masse zum Aufwallen bringt. Man verbindet damit eine doppelte Wirkung: der Glasfluß wird gründlich durchmischt und die Gefahr der Blasen-neubildung vermindert. Gasblasen werden nämlich häufig auch dadurch neu gebildet, daß sich zwei Schlieren verschiedener Zusammensetzung berühren: so z. B. wenn die Berührung einer karbonathaltigen Schliere mit einer sauren zur Entwicklung von Kohlendioxyd, oder wenn — in Sulfatgläsern — die Berührung einer sulfathaltigen Schliere mit einem reduzierenden Stoff zur Bildung von Schwefeldioxyd führt. Ueber diese Zusammenhänge zwischen Schlieren und Blasen hat H. Jepsen-Marwedel (12) auf Grund

technischer Beobachtungen einen sehr interessanten und wertvollen Beitrag geliefert.

Neben der Homogenisierung bewirkt das Bülwern, daß die Blasen in der Schmelze nach oben gerissen werden. Die Wirkung des Bülwerns ist also rein mechanischer Art; es ist daher gleichgültig, welche Stoffe hierfür benutzt werden. Im allgemeinen taucht man organische Stoffe in die Schmelze ein oder verwendet Stückarsenik.

Neben der mechanischen spielt die chemische Läuterung durch Zusatz langsam wirkender Läuterungsmittel zum Gemenge eine große Rolle. Solche Mittel sind: Arsenik (insbesondere in Verbindung mit Salpeter), ferner Natriumsulfat, Kochsalz, Ammonverbindungen u. a. m. Eine vergleichende Untersuchung dieser Stoffe haben G. Gehlhoff, H. Kalsing und M. Thomas (13) durchgeführt und dabei ihre Wirkung anschaulich erklärt. Danach sind Läuterungsmittel solche Stoffe, die in der Glasschmelze Gase entwickeln, welche den Partialdruck der Kohlensäure vermindern. Im allgemeinen handelt es sich um Sauerstoff abgebende Substanzen; grundsätzlich müßte jedoch auch die Entwicklung von anderen Gasen, etwa von Stickstoff, eine läuternde Wirkung besitzen. Die Vorstellungen, welche die genannten Autoren entwickelt haben, mögen hier auszugsweise wiedergegeben werden:

„Scheidet sich nun Kohlendioxyd in die Schmelze hinein ab, so steigt der Partialdruck der Kohlensäure in der Schmelze sehr bald stark an, so daß die Schmelze an Gas übersättigt ist. Das Gas muß sich ausscheiden und geht dorthin, wo der Partialdruck des betreffenden Gases kleiner ist als in der Schmelze, also in die Ofenatmosphäre, oder, in tieferen Schichten der Schmelze, in vorhandene oder gebildete Blasen oder Gispn. Der Partialdruck der Gase in den Gispn muß kleiner sein als der in der Schmelze, weil ja die Schmelze an Gas übersättigt ist und damit die Gasspannung höher als in der umgebenden Atmosphäre ist. In der Gasblase kann der Gasdruck aber nicht höher werden, als dem Atmosphärendruck plus dem Druck der überstehenden Flüssigkeitssäule entspricht. Infolgedessen übt die Gasblase auf die übersättigte Schmelze quasi eine saugende Wirkung aus. Je mehr Gas die Gispn enthalten, um so niedriger muß der Partialdruck der einzelnen Gase in der Gispn sein, um so stärker also die saugende und damit auch läuternde Wirkung. Sind verschiedene Gase in der Schmelze vorhanden, so scheiden sie sich leichter aus, weil die Summe der Partialdrucke der einzelnen Gase leichter den zur Ausscheidung notwendigen Wert annimmt. Nach Entbindung der ersten größeren Kohlendioxydmenge ist vielleicht die Wirkung der Zugabe von Läuterungsmitteln zum Teil folgende: Man hat in den Gispn verschiedene Gase und setzt damit den Partialdruck der auszutreibenden Kohlensäure in den Gispn herab. Bei Erhöhung des Läuterungsmittelzusatzes nimmt wahrscheinlich, wenn man Läuterungsmittel anwendet, die sich zum größten Teil erst gegen Ende der Schmelze zersetzen, der Partialdruck der Kohlensäure in den Gispn ab und der des aus dem Läuterungsmittel entwickelten Gases zu. Es muß dann ein Maximum der Läuterungswirkung auftreten, wenn die Drucke beider Arten von Gas annähernd gleich sind. Es ist also bei der Steigerung des Läuterungsmittelzusatzes eine günstige Dosis zu erwarten und, wie aus unseren Versuchen hervorgeht, auch zu beobachten.“

„Wählt man als Läuterungszusatz Sauerstoff (Zusatz von Salpeter), so kann man Maßnahmen treffen, durch die dessen Reste von der Schmelze absorbiert werden; man muß nur im Gemenge solche Stoffe eingemischt haben, die den Sauerstoff gegen Schmelzende aufnehmen, z. B. zweiwertiges Eisen oder Arsenik.“

Es genügt nicht, den Sauerstoff dem Gemenge in einer beliebigen Form zuzuführen, etwa als Chlorat (6); vielmehr ist es Vorbedingung für die Läuterung, daß das läuternde Gas erst in der Läuterungsperiode — also bei sehr hohen Temperaturen — in Freiheit gesetzt wird. Als Beispiel eines solchen Läuterungsmittels betrachten wir nunmehr das Arsenik.

Die Anwendung des Arseniks zum Glasschmelzen ist schon sehr alt. Es ergab sich rein empirisch, daß seine Anwesenheit im Gemenge die Läuterung begünstigt, ohne daß man sich jedoch eine Vorstellung davon machen konnte, wie diese Wirkung zustande kommt. Zunächst lag der Gedanke nahe, daß das Arsenik aus der Schmelze verdampft, daß es infolge seines hohen Dampfdruckes Gasblasen bildet, und daß auf diese Weise die Homogenisierung und Läuterung der Glasschmelze erfolgt. Dies erschien umsomehr als gegeben, als man tatsächlich Stückarsenik zur Läuterung verwendet. Stücke von Arsenik in ein fertig geschmolzenes Glas eingeworfen, sinken infolge ihres hohen spezifischen Gewichtes zu Boden, verdampfen dort sehr rasch und wirken durch ihre lebhaft Blasenbildung. Diese Verwendung des Arseniks unterscheidet sich also in nichts von der wasserhaltiger organischer Materialien, etwa von Holz oder Kartoffeln. Das Arsenik wirkt dabei völlig unspezifisch, d. h. rein physikalisch, allein durch seine Gasentwicklung.

Bildet das Arsenik hingegen von vornherein einen Bestandteil des Glasgemenges, so kann es nicht in dieser Weise wirksam sein, denn es stellte sich heraus, daß der größte Teil des mit dem Gemenge eingeführten Arseniks überhaupt im Glase verbleibt. S. R. Scholes (14) konnte nachweisen, daß das im Gemenge eingeführte Arsenik zum größten Teil in der fertigen Schmelze vorhanden ist, und er schließt aus seinen Analysen eines Natronbarytglas und eines Kalibleiglas, daß fast alles Arsen in der fünfwertigen Form vorliegt. Ebenso konnte F. Gelstharp (15) feststellen, daß in einem Spiegelglas 56% des im Gemenge eingeführten Arsens im Glas verblieb, und daß alles in Form von As_2O_5 vorhanden war, obwohl das Glas unter reduzierenden Bedingungen geschmolzen worden war.

Machen diese Beobachtungen es schon unwahrscheinlich, daß das Arsenik rein physikalisch allein durch seine Verdampfung wirkt, so führt eine Reihe weiterer systematischer Untersuchungen uns zu neuem Einblick in den Vorgang. E. T. Allen und E. G. Zies (8) kommen bei der Besprechung der Angaben älterer Autoren und auf Grund eigener Versuche zu dem Schluß, daß das Arsenik bei niedrigen

Temperaturen zu Arsensäure oxydiert wird, und daß diese dann bei höheren Temperaturen langsam zerfällt. Die Zerfallsprodukte, Sauerstoff und Arsenik, entweichen als Gasblasen aus der Schmelze und bewirken so die Läuterung. Diese Vorstellung wird dadurch gestützt, daß Frink (16) in den Blasen eines Glases Kriställchen von arseniger Säure mikroskopisch und chemisch nachweisen konnte. Durch spätere Arbeiten konnte auch gezeigt werden, daß arsenhaltige Gläser beim Erhitzen im Vakuum Sauerstoff abgeben. Es sei vor allem auf die Arbeiten von Salmang und Becker (17) verwiesen. Auch R. H. Dalton (18) fand, daß Gläser, die fünfwertiges Arsen enthalten, beim Erhitzen im Vakuum Sauerstoff verlieren.

Von technologischer Seite wurde das Problem in mehreren Arbeiten von W. E. S. Turner und seinen Mitarbeitern (7) studiert. Die Untersuchung führte zu folgenden Ergebnissen: Bei Zugabe von Arsenik zum Gemenge und zu Schmelzen in bedeckten Häfen bei Temperaturen von 1400° bleibt fast das gesamte Arsen im Glase, sofern die zugegebene Menge 1% der Kieselsäure nicht übersteigt. Bei höherem Arsenikzusatz treten beträchtliche Verdampfungsverluste auf, doch verbleiben selbst bei einer Zugabe von 25% des Kieselsäuregewichtes immerhin noch 60% des Arsens im Glase. Der größte Teil liegt in der fünfwertigen Form vor, und auch bei Abwesenheit von Oxydationsmitteln im Gemenge macht der Gehalt an Pentoxyd noch 40 bis 70% des Gesamtgehaltes an Arsen aus. Bei diesen im technischen Maßstabe durchgeführten Versuchen ergaben sich keine Vorteile für die Läuterung bei Zugabe von Arsenik allein; wurde jedoch mit dem Arsenik auch Salpeter als Gemengebestandteil eingeführt, so ergab sich eine merkliche Verbesserung der Läuterung.

W. E. S. Turner und seine Mitarbeiter (7) haben versucht, den Vorgang dadurch zu verfolgen, daß sie die Verteilung der Arsenoxyde nach der Zeit in Glasschmelzen von verschiedenen Temperaturen unter verschiedenen Ver-

Tafel 5. Einfluß der Arsen-Läuterung auf den Gehalt einer Glasschmelze an Arsenoxyden bei 1400° (nach W. E. S. Turner).

Zeit	Gesamtarsen als As ₂ O ₃ (%)	Arsen als As ₂ O ₅ (%)	Arsen als As ₂ O ₃ (%)
0	0,46	0,47	0,05
(Einwerfen von Stückarsenik)			
1h 15 m	0,45	0,47	0,04
2h 45 m	0,45	0,45	0,06
4h 30 m	0,45	0,44	0,07
5h 30 m	0,44	0,41	0,08
6h 30 m	0,45	0,39	0,09
7h 30 m	0,46	0,39	0,12
8h 30 m	0,46	0,39	0,12
9h 30 m	0,46	0,39	0,12
10h 30 m	0,46	0,40	0,11
11h 15 m	0,46	0,33	0,18

suchsbedingungen analytisch untersuchten. Aus dem angesammelten Material interessieren besonders die folgenden Beobachtungen: In einen Hafen mit einem arsenhaltigen Gemenge wurde bei 1400° außerdem noch Stückarsenik eingeworfen; vor dem Einwerfen und während des folgenden Abstehens auf 1250° wurden Proben entnommen und diese auf ihre Gehalte an As₂O₃ und As₂O₅ analysiert. Die Tafel 5 bringt die Ergebnisse dieser Versuchsreihe.

An der Tafel 5 ist zunächst wichtig, daß das Einwerfen des Stückarseniks den Gesamtarsengehalt der Glasschmelze überhaupt nicht beeinflußt; das Stückarsenik verdampft augenblicklich und findet keine Zeit, in das Glas als Bestandteil einzugehen. Hinsichtlich der Verteilung der Oxyde lehrt die Tafel, daß mit fortschreitender Erhitzungszeit eine Umwandlung von Pentoxyd in Trioxyd eintritt.

Bei einer anderen Versuchsreihe wurde die Temperatur auf 1500° gesteigert und das Blasen mit Stückarsen vermieden. Die Ergebnisse finden sich in der Tafel 6.

Tafel 6. Versuche über die Verflüchtigung von Arsenik aus einem offenen Hafen bei 1500° (nach W. E. S. Turner).

Zeit nach der letzten Einlage (h)	Gesamtarsen als As ₂ O ₃ (%)	Arsen als As ₂ O ₃ (%)	Arsen als As ₂ O ₅ (%)
3	0,74	0,23	0,59
4	0,73	0,21	0,60
24	0,67	0,33	0,39
28	0,52	0,26	0,30
32	0,49	0,25	0,28
36	0,45	0,25	0,22
40	0,45	0,27	0,20
45	0,42	0,29	0,14

Diese Werte zeigen nicht nur, daß das Gesamtarsen, berechnet als As₂O₃, von 0,74 auf 0,42% zurückgeht, sondern man erkennt, daß der Verlust wiederum rein auf Kosten des Pentoxydes erfolgt; der Gehalt an Trioxyd erfährt auch hier eine kleine Zunahme.

Man sieht aus diesen Versuchsreihen, daß mit der Zeit das Arsenpentoxyd teilweise dissoziiert, daß diese Dissoziation ziemlich langsam verläuft, und daß bei hohen Temperaturen Arsenik aus der Schmelze verdampft.

Verhalten von Antimon.

Schon beim Arsen muß man mit Bedauern feststellen, daß das Verhalten seiner wichtigsten Verbindungen beim Erhitzen noch sehr wenig untersucht ist; beim Antimon aber fehlen fast jegliche Unterlagen, welche dazu dienen können, sein Verhalten im Glase vorauszusagen. Zum großen Teil liegt dies wohl daran, daß die Analyse der Antimonverbindungen bzw. die Trennung der verschiedenen Oxydationsstufen voneinander auf sehr große Schwierigkeiten stößt.

Größere Bedeutung hat das Antimon in der Glastechnik nie gewinnen können, ob-

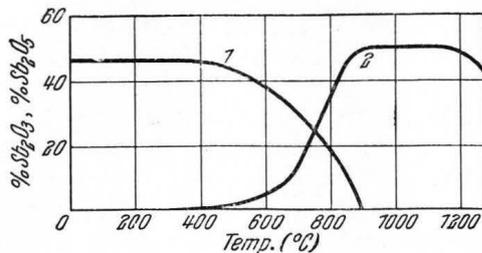


Bild 6. Wechselbeziehung zwischen Sb_2O_3 und Sb_2O_5 im Natronkalksilikat-Gemenge.
Kurve 1: Gehalt an Sb_2O_3 .
Kurve 2: Gehalt an Sb_2O_5 .

wohl es nicht an Versuchen gefehlt hat, Antimonverbindungen an Stelle von Arsen in ein Glas als Läuterungsmittel einzuführen. Wichtiger ist das Antimon in der Emailtechnik, denn eine ganze Gruppe von Trübungsmitteln enthält Antimonoxyd bzw. Antimoniate. Doch auch auf diesem Gebiete ist über das Verhalten des Antimons beim Einschmelzen des Emails wenig bekannt. Es wird zwar angenommen, daß in antimongetrübten Emails Sb_2O_5 für die Trübung verantwortlich zu machen sei (19), doch scheint dies wegen des hohen Dissoziationsdruckes des Sb_2O_5 unwahrscheinlich. Zur Schwierigkeit der analytischen Kontrolle kommt noch, daß auch röntgenographisch die verschiedenen Antimonoxye kaum voneinander unterschieden werden können. Die Struktur dieser Oxyde (20) ist so ähnlich, daß bei dem schwachen Streuvermögen der Sauerstoffatome nicht zwischen Sb_2O_4 und Sb_2O_5 unterschieden werden kann.

Antimontrioxyd nimmt ebenso wie Arsenik in Gegenwart basischer Oxyde Sauerstoff auf. Als Beispiel sei das Verhalten einer Antimontrioxyd - Magnesiumkarbonat - Mischung im molaren Verhältnis 1 : 4 wiedergegeben. Wie Bild 6 zeigt, beginnt bereits unterhalb 400° die Oxydation unter Bildung von Antimoniat, welche bei 900° praktisch beendet ist. Aehnlich wie die Arseniate dissoziieren die Antimoniate oberhalb 1100° , doch ist über den Mechanismus des Zerfalles nichts bekannt.

Für das Verhalten des Antimons im Gemenge können wir daraus entnehmen, daß Sb_2O_3 in Gegenwart basischer Oxyde und Sauerstoff (Salpeterzerersetzung) in eine höherwertige Form übergeht, welche bei weiterem Erhitzen, also oberhalb 1000° , in der Lage ist, Sauerstoff abzuspalten. Ob in sauren Gläsern Antimoniate oder Sb_2O_4 vorhanden ist, kann nicht entschieden werden. Daß aber neben dem höheren Antimonoxyd im schmelzflüssigen Glase Sb_2O_3 vorhanden ist, geht zweifellos daraus hervor, daß Antimonverbindungen sich gegenüber Mangan und Chrom als stärkere Reduktionsmittel verhalten als die Arsenverbindungen. Dabei ist es gleichgültig, ob man das Antimon in der dreiwertigen oder fünfwertigen Form dem Gemenge zugeibt.

Verhalten von Cerdioxyd.

Was die Bedeutung der Cerpräparate für die Glastechnik anbelangt, so wurde kürz-

lich bei Besprechung der Cer-Eisengläser (21) bereits gesagt, daß die Cerverbindungen als Oxydationsmittel wirken, dadurch daß das Cer bei höherer Temperatur vom vierwertigen in den dreiwertigen Zustand übergeht. Schon die starke Beeinflussung des Eisenoxydgleichgewichtes läßt erwarten, daß Cerdioxyd seinen Sauerstoff bis zu ziemlich hohen Temperaturen festzuhalten vermag.

Für die Feststellung, bei welcher Temperatur sich der Zerfall des Cerdioxydes im einschmelzenden Gemenge vollzieht, wurde ein Gemenge von der Zusammensetzung 1 Mol CaCO_3 , 1 Mol Na_2CO_3 , 6 Mol SiO_2 , 0,2 Mol CeO_2 in der üblichen Weise zu Pastillen verformt und auf verschiedene Temperaturen erhitzt. Es zeigt sich dabei (s. Tafel 7), daß die Zersetzung des Cerdioxydes oberhalb 600° beginnt und zwischen 800° und 900° einen ziemlich raschen Verlauf nimmt. Bei 1000° ist noch die Hälfte unzersetzt im Gemenge enthalten, und bei 1200° waren noch 0,2% der eingeführten Cerdioxydmenge nachweisbar.

Tafel 7.

Zersetzung von Cerdioxyd im Glasgemenge.

Temp. ($^\circ\text{C}$)	Gesamt-CeO ₂ (%)	Temp. ($^\circ\text{C}$)	Gesamt-CeO ₂ (%)
20	100	900	77,4
700	98,8	1000	49,1
750	97,4	1100	1,5
800	95,7	1200	0,2

Verhalten des Bleioxydes.

Für eine große Gruppe von Gläsern ist es wichtig, das Verhalten der Bleioxyde beim Einschmelzen zu kennen. Trotz der Bedeutung dieser Reaktion ist darüber praktisch nur sehr wenig bekannt; glastechnologische Arbeiten über diesen Gegenstand liegen kaum vor. Tammann und Oelsen (22) haben zwar ihre Arbeit „Ueber die Einschmelzreaktionen in Glasgemengen“ auch auf Bleiglasgemenge ausgedehnt, jedoch läßt die Methode der Erhitzungskurven nur die größten Effekte erkennen. Wir sind jedoch hier gerade an denjenigen Reaktionen interessiert, welche, quantitativ eine geringe Rolle spielend, praktisch dadurch bedeutsam werden, daß sie den Sauerstoffhaushalt des Glases entscheidend beeinflussen. In Bezug auf diese Frage sind die Bleigläser besonders interessant, denn schon Salmang u. Becker (17) haben bei ihren Arbeiten über den Gasgehalt der Gläser festgestellt, daß die Bleigläser beachtliche Mengen Sauerstoff abgeben, wenn man sie im Vakuum erhitzt. Später haben Möttig und Weyl (23) durch ihre Untersuchungen von Bleigläsern unter hohen Sauerstoffdrücken wahrscheinlich gemacht, daß in solchen Gläsern Alkaliplobate enthalten sind. Es hat sich nämlich gezeigt, daß ein Bleisilikat, unter 300 at Sauerstoff bei 1100° geschmolzen, kein Jod freimacht, wenn man es unter Zusatz von Jodkali-Stärkelösung in Flußsäure löst. Enthält das Glas

jedoch Kalium, so vermag es, wahrscheinlich unter Bildung von Kaliumplumbat, unter denselben Sauerstoff-Temperaturbedingungen geschmolzen, bei seiner Auflösung Jod freizumachen.

Das den Bleigläsern zugrundeliegende Dreistoffsystem $PbO-K_2O-SiO_2$ ist durch neuere Untersuchungen von R. P. Geller und E. F. Bunting (24) geklärt worden. In dieser Arbeit wurden nach den üblichen Verfahren die auftretenden Kristallphasen untersucht und ihre Stabilitätsgebiete bestimmt. Ueber die Reaktionen bei dem Einschmelzen der Gläser sind jedoch auch aus dieser Arbeit keine näheren Angaben zu entnehmen.

Aus Messungen des Dissoziationsdruckes, wie sie von Le Chatelier (25) sowie von Reinders u. Hamburger (26) ausgeführt worden sind, wissen wir, daß der Dissoziationsdruck der Mennige bei etwa 600° 1 at überschreitet. Oberhalb dieser Temperatur zersetzt sich die Mennige unter Abspaltung von Sauerstoff; unterhalb dieser Temperatur vermag Bleioxyd Sauerstoff aufzunehmen und in Pb_3O_4 überzugehen. In Gegenwart von Erdalkalioxyden entstehen an Stelle der Mennige, also des Plumboplumbates, Erdalkaliplumbate, welche bei etwa 1000° erst einen Zersetzungsdruck haben, der dem Partialdruck des Sauerstoffs in der Atmosphäre gleichkommt. Bleioxyd und Aetzkalk reagieren an der Luft erhitzt ziemlich rasch zu Calciumorthoplumbat. Man hat auch Versuche darüber angestellt, die Bildung dieses Salzes und seine Zersetzung bei höherer Temperatur oder unter dem Einfluß von Wasserdampf und Kohlensäure dazu heranzuziehen, den Sauerstoff aus der Luft zu isolieren.

Erhitzt man ein Gemenge von Pb_3O_4 und Calciumkarbonat, so sinkt oberhalb 500° der Gehalt an PbO_2 (bestimmt nach dem Verfahren von Bunsen) sehr rasch und beträgt bei 650° nur noch weniger als 1%. Bei dieser Temperatur aber beginnt bereits die Plumbatbildung, und der Sauerstoffgehalt steigt dementsprechend wieder an. Oberhalb 1000° zersetzen sich die Plumbate, was durch die Verminderung des Sauerstoffgehaltes zu erkennen ist (Kurve 1 in Bild 7).

Derselbe Versuch mit einem Bleiglasgemenge zeigt, daß hier ebenfalls oberhalb 500°

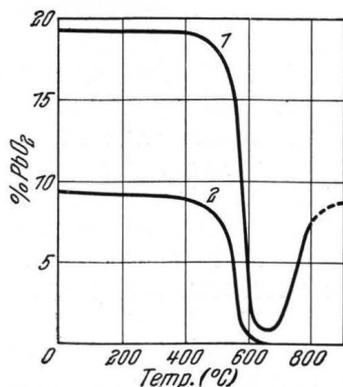


Bild 7. Verhalten von Mennige.
Kurve 1: Im Gemenge mit Calciumkarbonat 1:4.
Kurve 2: Im Kalibleiglas-Gemenge.

der Sauerstoffgehalt rasch sinkt. Auch hier werden sich vorübergehend oberhalb 600° Plumbate bilden, doch werden diese durch die sich auflösende Kieselsäure rascher zersetzt, als es die thermische Zersetzung des reinen Calciumplumbates vermag. Unter hohen Sauerstoffdrücken gelang es zwar, bis zu 6% Kaliumplumbat in einem Glase zu erhalten; im normalen Schmelzbetrieb jedoch sind die Plumbatmengen verschwindend klein. Daß sie jedoch vorhanden sein müssen, geht aus der Beobachtung von Salmang u. Becker (17) klar hervor. Volumenmäßig betrachtet, spielen die Sauerstoffmengen, welche sich bei der Plumbatzersetzung bilden, für den Ablauf der Läuterung sicherlich eine Rolle.

Verhalten des Mangans.

Braunstein wird heute fast nur noch zur Herstellung von Farbgläsern verwendet, einmal wegen der Eigenfarbe des dreiwertigen Mangans (purpurrot), dann aber auch wegen seiner Wirkung auf das Eisenoxydgleichgewicht in Gläsern. Die Verschiebung des Eisenoxydgleichgewichtes nach der Fe_2O_3 -Seite bildet die Grundlage für die ältere Verwendung des Braunsteins als Entfärbungsmittel („Glasmacherseife“). Heute benutzt man diese Reaktion zur Erzielung bestimmter Brauntöne (Weinflaschen). Wenn man auch Braunstein nicht mit Arsenik und Antimon in einer Reihe als Läuterungsmittel nennen darf, so beeinflussen doch die Manganverbindungen den Sauerstoffhaushalt des Glases und damit die Läuterung. Zur Herstellung von Mangan-gläsern geht man entweder von der niedrigen, zweiwertigen Stufe (Mangankarbonat) aus, oder weit häufiger von der vierwertigen Stufe (Braunstein). Auch siebenwertiges Mangan in Form von Kaliumpermanganat wird ab und zu verwandt.

Bild 8 zeigt den Zerfall des Braunsteins im Glasgemenge. Bei etwa 500° beginnt die Zersetzung unter Abgabe von Sauerstoff; sie erfolgt jedoch nicht stetig, sondern stufenweise. Meyer und Rötgers (27) führen dies auf eine Zwischenbildung von Mn_2O_3 zurück. Wir halten es für wahrscheinlich, daß oberhalb 700° dem MnO_2 -Zerfall eine zweite Reaktion überlagert ist, welche aus MnO , Luft-sauerstoff und Alkali bzw. Erdalkalioxyd zu Manganaten führt.

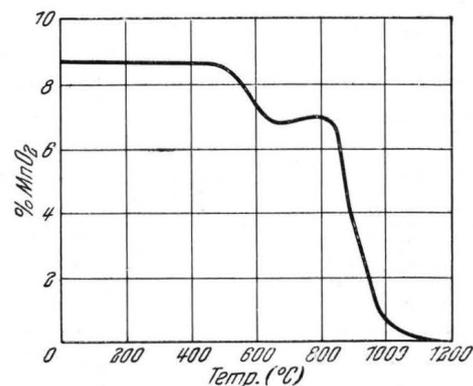


Bild 8. Zersetzung von MnO_2 im Natriumkalksilikat-Gemenge.

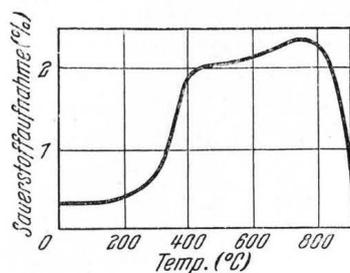


Bild 9.
Sauerstoffaufnahme von
Manganokarbonat in Mi-
schung mit Calcium-
karbonat 1 : 4.

Bild 9 zeigt den Vorgang der Sauerstoffaufnahme durch zweiwertiges Mangan im Gemenge besonders deutlich. Manganokarbonat nimmt aus der Luft leicht Sauerstoff auf, besonders bei Temperaturen oberhalb 200°. Wie die Kurve zeigt, enthielt das käufliche, analysenreine Manganokarbonat bereits einen Teil des Mangans in höherer Wertigkeitsstufe. Der steile Anstieg zwischen 200° und 400° deutet auf den Uebergang des MnO in Mn_2O_3 hin. Oberhalb 400° gelangen wir jedoch schon in das Gebiet des Zerfalles höherer Manganoxyde, und wir sollten nunmehr einen Abstieg des Sauerstoffgehaltes erwarten. Es zeigt sich jedoch, daß nach kurzem Stillstand ein weiterer, zuerst langsamerer, dann rascher werdender Anstieg erfolgt und erst oberhalb 800° der erwartete Abfall eintritt. Der zweite Anstieg zwischen 500° und 700° beruht auf dem Uebergang des Manganoxyduls in Calciummanganit, wobei der Sauerstoff der umgebenden Atmosphäre entnommen wird.

Aus den beiden Versuchsreihen, aus dem Verhalten des Braunsteins im Glasgemenge und dem Verhalten einer Manganokarbonat-Calciumkarbonat-Mischung beim Erhitzen an der Luft können wir folgendes entnehmen. Im Glasgemenge bilden sich während des Einschmelzens höhere Manganoxyde, selbst wenn man von zweiwertigen Manganpräparaten ausgeht. Bei Temperaturen oberhalb 800° werden die gebildeten Manganite unbeständig und zerfallen unter Sauerstoffabgabe. Der Hauptteil des Mangans geht dabei in die zweiwertige Form über; je nach der Zusammensetzung des Grundglases kann jedoch ein kleiner Teil in dreiwertiger Form im Glase erhalten bleiben.

Verhalten des Chromoxyds.

In einer früheren Untersuchung über die Chromgläser (28) wurde festgestellt, daß die bei der Einführung von Chromoxyd entstehende Grünfärbung auf der gleichzeitigen Anwesenheit von Chromi-Ionen und Chromat-Ionen beruht. Je nach der Lage des Gleichgewichtes zwischen beiden färbenden Oxydationsstufen liegt die Farbe zwischen gelbgrünen und rein grünen Tönen. In schweren Bleigläsern ist es möglich, die sechswertige Stufe des Chroms zu stabilisieren, so daß Gläser entstehen, welche praktisch frei sind von dreiwertigem Chrom. Auch bei der Einführung des Chroms als Chromoxyd entsteht Chromat, und die Chromatbildung läßt sich nur vermeiden, wenn man dem Gemenge

Reduktionsmittel, etwa Arsenik, zusetzt oder Grundgläser wählt, welche kein Alkali enthalten. In solchen Gläsern, etwa in Metaphosphorsäure, unterbleibt die Bildung von Chromaten.

Führt man das Chrom als Kaliumbichromat ein, so ist es verständlich, daß beide Wertigkeitsstufen im fertigen Glase enthalten sind. Es ist in diesem Falle eine teilweise Zersetzung des Chromats eingetreten, deren Geschwindigkeit von der Ofenatmosphäre, der Schmelzdauer und der Wahl des Grundglases abhängt. Chromat wird jedoch auch in solchen Gläsern gefunden, deren Gemenge Chrom nur in der dreiwertigen Form enthielt. Während des Einschmelzvorganges hat also eine Oxydation des Chromoxydes stattgefunden. Dreiwertige Chromverbindungen können in Gegenwart von Alkali mit Luftsauerstoff zu Alkalichromat reagieren.

Um die Reaktionen des Chromoxydes in Gegenwart basischer Oxyde kennen zu lernen, führten wir Versuche mit Calciumkarbonat und Bariumkarbonat durch. Zu diesem Zweck wurden Mischungen aus 1 Mol Cr_2O_3 mit 4 Molen des Erdalkalikalcarbonates in der üblichen Weise zu Pastillen gepreßt und im elektrischen Ofen erhitzt. Es zeigt sich, daß bei etwa 500° die Reaktion beginnt, und daß das Reaktionsprodukt bei etwa 900° maximale Mengen Chromat enthält. Bei weiterem Erhitzen sinkt der Chromatanteil wieder, und es bilden sich Verbindungen zwischen Chromoxyd und Erdalkalioxyden. Im Falle der Calciumreihe konnte das Auftreten von $CaO \cdot Cr_2O_3$ röntgenographisch nachgewiesen werden.

Die Menge des gebildeten Chromates wurde nach dem Bunsenverfahren bestimmt. Für die Calciumkarbonat-Chromoxydreihe wurden dabei die Werte der Tafel 8 erhalten.

Tafel 8. Chromatbildung in einem $CaCO_3 + Cr_2O_3$ -Gemisch.

Temp. (°C)	Chromatbildung (%)	Temp. (°C)	Chromatbildung (%)
400	0	850	37,9
500	1,5	900	56,6
600	9,2	1000	55,9
700	13,6	1200	61,5
800	22,1	1400	56,3

Zwischen 900 und 1000° ist der größte Teil des eingeführten Chromoxyds in CrO_3 übergegangen.

Die Versuchsreihe mit Bariumkarbonat ergibt recht ähnliche Werte. Anfangs liegen sie etwas höher, dann sind Schwankungen zu beobachten, welche auf Bildung von Bariumsuperoxyd zurückzuführen sind. In diesem Falle ist es nötig, neben dem Gesamtsauerstoff (Bunsenverfahren) das gebildete Bariumchromat aus dem Reaktionsgemisch zu isolieren und getrennt zu bestimmen.

Im Glasgemenge findet grundsätzlich dieselbe Reaktion statt. Um dies zu zeigen, stell-

ten wir ein Gemenge her, welches folgendem Glas entsprach: 1 Na₂O, 1 CaO, 6 SiO₂, 0,2 Cr₂O₃. Alkali und Kalk wurden als Karbonat eingeführt, Salpeter wurde nicht zugesetzt. Das Gemenge enthielt 4,6% Cr₂O₃ und wurde in der üblichen Weise in Pastillenform erhitzt. Die Ergebnisse zeigt Tafel 9.

Tafel 9. Chromatbildung in einem Glasgemenge mit 4,6% Cr₂O₃.

Temp. (°C)	Chromatbildung (%)	Temp. (%)	Chromatbildung (%)
200	2,0	800	100,0
250	6,7	900	100,0
300	13,4	950	94,7
400	37,3	1000	86,6
500	54,4	1100	49,8
600	75,9	1200	13,4
700	94,0	1250	13,4
750	98,8		

Die Gegenwart von Alkalikarbonaten bzw. eutektischen Schmelzen, welche reich sind an Alkali und Erdalkalioxyden, bedingen die beobachtete höhere Reaktionsfähigkeit des Chroms. Bei 800 bis 900° ist das gesamte Chromoxyd in Chromat übergegangen; die Farbe des Gemenges hat sich von grün nach gelb verändert. Bei höherer Temperatur beobachtet man die Zersetzung des gebildeten Chromates, welche durch die Kieselsäure beschleunigt wird. Der zur Chromatbildung nötige Sauerstoff wurde in diesem Falle der Ofenatmosphäre entnommen. Die Reaktion des Chromoxydes zu Chromat muß daher von der Ofenatmosphäre maßgebend beeinflusst werden, falls man nicht dem Gemenge selbst Substanzen zusetzt, welche, wie die Nitrate, zwischen 400° und 800° Sauerstoff abgeben können.

Weitere Versuche hatten die Reaktion des Chromoxydes mit fertigen Gläsern zum Gegenstand. Benutzt man dazu Kali- und Natronsilikate von entsprechender molarer Zusammensetzung (etwa K₂O.2SiO₂ und Na₂O.2SiO₂), so findet man, daß die ersteren zu wesentlich stärkerer Chromatbildung neigen als die letzteren. Dies steht im Einklang mit den früheren Beobachtungen, daß in Kaligläsern die Chromfärbung gelbstichiger ausfällt als in entsprechenden Natrongläsern.

Für ein Bleisilikatglas mit 5% Chromoxyd gemischt seien einige Werte in Tafel 10 angegeben.

Tafel 10.

Temp. (°C)	Chromatbildung (%)	Temp. (°C)	Chromatbildung (%)
500	2,0	900	35,0
650	10,9	1000	31,8
800	18,9	1275	10,4

Die Oxydation des Chromoxyds zu Chromat findet nur in Gegenwart von Alkali, Erdalkali oder Bleioxyd statt. Es ist nicht allzuschwer, den Verlauf der Chromatbildung quantitativ zu verfolgen. Dies kann, wie im vor-

liegenden Falle, auf analytischem Wege geschehen; er kann aber auch aus dem Sauerstoffverbrauch berechnet werden, wenn man die Umsetzung sich in einer geschlossenen Apparatur vollziehen läßt. Es liegt daher der Gedanke nahe, die studierte Reaktion zwischen Silikaten, Gläsern, Aluminaten und ähnlichen Verbindungen mit Chromoxyd heranzuziehen, um die Bindungsfestigkeit der basischen Oxyde in den genannten Verbindungen zu bestimmen. Bei den Bestandteilen des Zementklinkers z. B. ist es zweifellos von Interesse, festzustellen, unter welchen Bedingungen und mit welcher Geschwindigkeit diese Calciumoxyd abzugeben vermögen. Versuche in dieser Richtung sollen noch durchgeführt werden.

Zusammenfassung und Schluß.

Zum Verständnis vieler glastechnischer Aufgaben, etwa der Entglasungsvorgänge oder des Angriffs von Glas auf feuerfeste Materialien, genügt im allgemeinen die Kenntnis des zugrundeliegenden Mehrstoffsystems. Anders ist es jedoch bei solchen Eigenschaften, welche durch kleine Beimengungen in entscheidender Weise beeinflusst werden. Für Färbung und Entfärbung z. B. ist es wichtig, daß wir das Verhalten der färbenden Oxyde unter verschiedenen Schmelzbedingungen und in verschiedenen Grundgläsern verstehen und beherrschen lernen. Für Festigkeitseigenschaften und Oberflächenspannung genügt es nicht mehr, sich allein auf das zugrundeliegende oxydische System zu beziehen; es empfiehlt sich vielmehr, hierbei auch anionische Schmelzrelikte, Chlorid, Sulfat, Wasser und Kohlensäure zu berücksichtigen. Wenn auch in Anbetracht der Schwierigkeit solcher Untersuchungen wenig Zuverlässiges darüber bekannt ist, so zeigt doch die Arbeit von P. Wulff und S. K. Majumdar (29), welche Wirkung kleine Wasserdampf- oder Chloridmengen auf die Dichte und die optischen Eigenschaften eines Glases ausüben können.

Neben dieser Wirkung spielt der Gasgehalt von Schmelzen für die Probleme der Läuterung und der Entfärbung eine ausschlaggebende Rolle. Gläser enthalten auch nach erfolgter Läuterung noch Gase, wie aus den Arbeiten von Washburn und Mitarbeitern sowie von Salmang u. Becker hervorgeht. Durch synthetische Versuche, insbesondere durch das Studium von Glas-schmelzen unter hohen Gasdrucken, konnte festgestellt werden, daß die Kohlensäure im chemischen Gleichgewicht oder Ungleichgewicht mit der Kieselsäure an der Glasbildung teilnimmt. Der Gedanke liegt nahe, daß auch Sauerstoff nicht etwa mechanisch im Glase verteilt, d. h. physikalisch gelöst ist, sondern daß hier höhere Oxyde für den Sauerstoffgehalt verantwortlich zu machen sind. Salmang hatte bereits darauf hingewiesen, daß, vom Sulfatgehalt abgesehen, barium-, blei- und arsenhaltige Gläser beim Erhitzen im Vakuum weit mehr Sauerstoff abgeben können, als etwa reine Natronkalkgläser. Syn-

thetische Versuche von M ö t t i g u. W e y l haben ergeben, daß in Alkalibisilikatgläsern die Möglichkeit einer Plumbatbildung besteht.

Vom glastechnischen Standpunkt aus betrachtet, war es wünschenswert, einmal den Sauerstoffhaushalt vom Beginn des Einlegens an bis zum fertig durchgeschmolzenen Glase kennenzulernen. Bei den bisherigen zahlreichen Untersuchungen über die Reaktionen im einschmelzenden Gemenge hat man die Sauerstoffspender (d. h. diejenigen Verbindungen, welche während des Einschmelzens oder bei der Läuterung Sauerstoff abgeben) fast völlig vernachlässigt. Teilweise lag dies an der Schwierigkeit, auf analytischem Wege Auskunft darüber zu erhalten, wie sich das Verhältnis zwischen zwei Oxydationsstufen im erhitzten Gemenge und unter verschiedenen Schmelzbedingungen verändert. Aus optischen Untersuchungen läßt sich jedoch erkennen, wie sich der Sauerstoffgehalt eines vorliegenden Glases auf die vorhandenen Oxyde verteilt. Am Beispiel der Eisen-Mangan-Gläser wurde dies zum ersten Male gezeigt, und später systematisch die wichtigsten Farboxyde daraufhin untersucht, wie sie unter gegebenen Bedingungen sich in den Sauerstoffgehalt des Glases teilen (Stabilitätsreihe der Oxyde). Dabei übergangen wir die Frage, auf welchem Wege der Sauerstoff in das Glas gelangte, bzw. wie er darin festgehalten wird. Um den Sauerstoffhaushalt des Glases kennenzulernen, ist es nötig, ihn vom einschmelzenden Gemenge bis zum fertigen Glase zu verfolgen. Dies wurde in der vorliegenden Arbeit für die wesentlichsten Sauerstoffspender durchgeführt. Es ergab sich dabei, daß, wie zu erwarten, Salpeter nicht in der Lage ist, Sauerstoff in einem Natronkalksilikatglas bis zur Läuterung festzuhalten. Die Zersetzung des Nitrates erfolgt ebenso wie die von Chloraten und Perchloraten bereits bei ziemlich niedrigen Temperaturen und ist nicht umkehrbar. Durch Zugabe von Salpeter wird also keine Verbindung im Glase erzeugt, welche später u. U. mit dem Sauerstoff der Gasphase wieder zu Salpeter reagieren könnte. Dasselbe gilt für Chlorate und Perchlorate. — Diesen Sauerstoffspendern steht eine andere Gruppe von Verbindungen gegenüber, welche den Sauerstoff bis in das schmelzende Glas hinein festhalten und ihn erst während der Läuterung teilweise oder ganz abgeben. Mangandioxyd (Braunstein) z. B. liefert in nicht zu sauren Gläsern bei seinem Zerfall neben Manganooxyd (MnO) und Sauerstoff geringe Mengen Manganioxyd (Mn₂O₃). Dieses ist zwar nicht unbegrenzt beständig, es übersteht aber eine normale Glasschmelze. Selbst bei seiner Reduktion zu Manganooxyd zeigt dieser

Zusatz jedoch die Bereitschaft, nachträglich zugeführten Sauerstoff wieder aufzunehmen. Ein farbloses Manganoglas absorbiert bei etwa 500° bis 600° Sauerstoff unter Violettfärbung. Im Falle des Braunsteins hat man das betreffende Oxyd in einer höheren Wertigkeitsstufe dem Gemenge zugegeben. Dies erweist sich oft als zweckmäßig, ist jedoch nicht Grundbedingung. Im Falle des Arseniks gibt man z. B. das wirksame Element in der dreiwertigen Stufe dem Gemenge zu, obwohl die fünfwertige Stufe allein wirksam ist. Unsere Versuche zeigten, daß Arsenik im Glasgemenge imstande ist, Sauerstoff aus der Luft aufzunehmen und in As₂O₅ überzugehen. Salpeter liefert für die Arseniatbildung den erforderlichen Sauerstoff.

Betrachten wir die chemischen Reaktionen, welche sich im Glasgemenge abspielen, so finden wir, daß der Eintritt der Glasbildung von entscheidender Bedeutung für deren Ablauf sein kann. Während ein lose aufgeschüttetes Pulver der Wirkung der Ofenatmosphäre ausgesetzt ist, schließt sich mit Eintritt der Glasbildung das Gemenge durch Zellenbildung in sich ab. Für jede Zelle wird nun der Ablauf der weiteren Reaktion durch den Partialdruck des Sauerstoffs dieser Zelle beeinflußt. Der Eintritt der Glasbildung wirkt stabilisierend auf die Ungleichgewichte mit der Gasphase.

Um den Eintritt der Glasbildung erkennen zu können, arbeiteten wir ein Verfahren aus, welches auf der Verwendung von Natriumuranat als Fluoreszenz-Indikator basiert. Diese Methode benutzt die Fluoreszenz des Uranglases zur Erkennung der ersten gebildeten Glasphase. Die Anwendungsmöglichkeit dieses Verfahrens wurde gezeigt, indem die schmelzfördernde Wirkung der Borsäure mit der der Phosphorsäure verglichen wurde. Es zeigte sich weiterhin, daß ein grundsätzlicher Unterschied besteht zwischen Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit und Förderung der Glasbildung. Arsenik z. B. erhöht das Reaktionsvermögen eines Glasgemenges, ohne jedoch den Eintritt der Glasbildung wesentlich herabzusetzen. Borsäure hat ebenfalls eine reaktionsfördernde Wirkung, daneben aber setzt Borsäure auch die Temperatur der Glasbildung herab.

Im weiteren Verlauf der Arbeit wurden dann Bleioxyd, Antimon, ferner Mangan und Chrom in ihrem Verhalten während des Einschmelzens studiert. Es konnte auf diese Weise ein guter Anschluß erzielt werden, einerseits an die Arbeiten über die Sauerstoffabgabe von Gläsern, andererseits aber an die optischen Untersuchungen, welche über den Wertigkeitszustand färbender Oxyde Aufklärung geschaffen haben.

Schrifttum.

- (1) W. E. S. Turner, Glastechn. Ber., **9** (1931), S. 151.
- (2) H. Heinrichs, Glastechn. Ber., **6** (1928), S. 51.
- (3) H. Jebesen-Marwedel, Sprechsaal Keramik usw., **69** (1936), S. 489. (Ref. Glastechn. Ber., **15** (1937), S. 186—187.)

- (4) H. F. Krause und W. Weyl, Z. anorgan. allg. Chem., **163** (1927), S. 355. (Ref. Glastechn. Ber., **6** (1928/29), S. 588.)
- (5) H. Jebesen-Marwedel, Glastechn. Ber., **7** (1929), S. 1.
- (6) L. Springer, Sprechsaal Keramik usw., **49** (1916), S. 96, 137; **50** (1917), S. 49, 165.

- (7) W. E. S. Turner, E. M. Firth, F. W. Hodgkin, M. Parkin, S. English, F. Winks, in folgenden Arbeiten: *J. Soc. Glass Technol.*, **10** (1926), S. 3 (Ref. *Glastechn. Ber.*, **4** (1926/27), S. 229); **11** (1927), S. 65, 190, 205 (Ref. *Glastechn. Ber.*, **5** (1927/28), S. 547, 608—609).
- (8) E. T. Allen u. E. G. Zies, *J. Amer. ceram. Soc.*, **1** (1918), S. 787.
- (9) Gooch und Browning, *Amer. J. Sci.*, **3** (1890), S. 40.
- (10) H. Guérin, *Bull. Soc. Chim.*, **5** (1937), S. 1472.
- (11) E. Zschimmer, E. Zimpelmann u. L. Riedel, *Sprechsaal Keramik usw.*, **59** (1927), S. 331. (Ref. *Glastechn. Ber.*, **4** (1926/27), S. 181—183.)
- (12) H. Jebsen-Marwedel, *Glastechn. Ber.*, **10** (1932), S. 257.
- (13) G. Gehlhoff, H. Kalsing, M. Thomas, *Glastechn. Ber.*, **8** (1930), S. 1.
- (14) S. R. Scholes, *J. ind. engg. Chem.*, **4** (1912), S. 16.
- (15) F. Gelstharp, *Trans. Amer. ceram. Soc.*, **15** (1913), S. 585.
- (16) Frink, *Trans. Amer. ceram. Soc.*, **17** (1915), S. 798.
- (17) H. Salmang und A. Becker, *Glastechn. Ber.*, **5** (1927/28), S. 520; **6** (1928/29), S. 625; **7** (1929/30), S. 241.
- (18) R. H. Dalton, *J. Amer. chem. Soc.*, **57** (1935), S. 2150. (Ref. *Glastechn. Ber.*, **14** (1936), S. 70.)
- (19) A. I. Andrews, G. L. Clark, H. W. Alexander, *J. Amer. ceram. Soc.*, **16** (1933), S. 385.
- (20) U. Dehlinger, *Z. anorg. allg. Chem.*, **165** (1927), S. 41.
- (21) C. Köhl, H. Rudow, W. Weyl erscheint demnächst im *Sprechsaal Keramik usw.*, **71** (1938). (Vgl. Ref. *Glastechn. Ber.*, **16** (1938), H. 1, S. 24.)
- (22) G. Tammann u. Oelsen, *Z. anorg. allg. Chem.*, **193** (1930), S. 245.
- (23) H. Möttig und W. Weyl, *Glastechn. Ber.*, **11** (1933), S. 67.
- (24) R. F. Geller und E. N. Bunting, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **17** (1936), S. 277. (Ref. demnächst.) Vgl. ferner dieselben, ebendort, **18** (1937), S. 585—593. (Ref. *Glastechn. Ber.*, **16** (1938), H. 2, S. 67.)
- (25) H. Le Chatelier, *Bull. Soc. Chim.*, **17** (1897), S. 791.
- (26) W. Reinders und Hamburger, *Z. anorgan. Chem.*, **89** (1914), S. 71.
- (27) R. J. Meyer und K. Rötgers, *Z. anorgan. Chem.*, **57** (1908), S. 104.
- (28) W. Weyl und E. Thümen, *Sprechsaal Keramik usw.*, **66** (1933), S. 197. (Ref. *Glastechn. Ber.*, **11** (1933), S. 213.)
- (29) P. Wulff und S. K. Majumdar, *Z. physikal. Chem.*, (B), **31** (1936), S. 319. (Ref. *Glastechn. Ber.*, **15** (1937), S. 72.)

DK 535.343 : 546.657 : 666.112.9(042)

Ueber die spektrale Absorption von Neodymgläsern *).

Von K. Rosenhauer, Berlin, und F. Weidert, Berlin.

(Mitteilung aus dem Optischen Institut an der Technischen Hochschule Berlin.)

Einleitung. — Herstellung und Zusammensetzung der Gläser. — Beleuchtungsvorrichtung und Meßverfahren. — Spaltbreitenkorrektur. — Absorptionsspektren und molekulare Felder im Glase. — Zusammenhang zwischen Ionenradien der Alkalien, Entglasung und Absorptionsspektren der Neodym-Alkali-Silikate, die verschiedene Alkalien enthalten. — Ionenradien und Elektronenkonfiguration der zweiwertigen Metalle und ihr Zusammenhang mit den Absorptionsspektren der Neodym-Me^{II}-Kali-Silikate, die verschiedene zweiwertige Metallionen enthalten. — Absorptionsspektren von Neodym-Kali-Silikaten mit ansteigendem Neodymgehalt, und ihr Zusammenhang mit Entglasung und Fluoreszenz. — Zusammenfassung. — Schrifttum.

Anlaß der Versuche.

Schon am Ende des Krieges wurden von F. Weidert (1) die Veränderungen des Absorptionsspektrums von Didym in verschiedenen Grundgläsern untersucht. Es tauchte schon damals der Gedanke auf, färbende Metalloxyde im allgemeinen als Indikatoren in Gläsern zu benutzen, um aus der Veränderung der Farbe Schlüsse auf die Konstitution des Glases ziehen zu können. Die Veränderung der Farbe läßt Rückschlüsse auf die Bindungsverhältnisse des Indikators, also nur einer Komponente des Glases, zu, während elektrische Leitfähigkeitsmessungen, Bestimmung der Dielektrizitätskonstante usw. immer nur Rückschlüsse auf die Summe der Veränderungen aller Glasbildner gestatten.

Die Möglichkeit, aus den Veränderungen des Absorptionsspektrums Schlüsse auf die Glaskonstitution zu ziehen, wurde insbesondere auch von W. Weyl [(2) bis (7)] und Mitarbeitern benutzt, um in Verbindung mit anderen physikalischen Erscheinungen weitgehende Aussagen über den glasigen Zustand zu machen. Weyl benutzte hauptsächlich färbende Metalloxyde, deren Farbe auf äußeren Elektronensprüngen be-

ruht. Es ist erklärlich, daß sich hierbei ziemlich verwaschene Absorptionsspektren zeigen, die aber besonders leicht durch äußere Einwirkungen beeinflusst werden; es werden also verhältnismäßig starke Veränderungen auftreten. Jedoch auch die seltenen Erden erscheinen infolge der großen Schärfe und Intensität ihrer Absorptionsspektren, die zudem im sichtbaren Teil des Spektrums liegen, in hervorragender Weise geeignet, die Veränderungen des Absorptionsspektrums in verschieden zusammengesetzten Grundgläsern zu untersuchen.

Da bei den seltenen Erden die Absorption auf inneren Elektronensprüngen beruht, kann man nicht erwarten, daß sie die gleichen starken Veränderungen wie etwa Kobalt, Nickel usw. zeigen. Die Tatsache der großen Schärfe des Absorptionsspektrums gestattet es jedoch, schon geringfügige Veränderungen wahrzunehmen, zwingt aber mit großer spektraler Reinheit, d. h. mit eng zugezogenen Spalten, zu arbeiten.

Versuchsmaterial.

Die hier untersuchten Gläser wurden von F. Weidert im Kaiser-Wilhelm-Institut für Silikatforschung in Berlin-Dahlem erschmolzen†).

* Nach Vorträgen von K. Rosenhauer bei der Tagung des Vereins der Freunde des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Silikatforschung am 13. Januar 1936 und bei der 20. Glastechnischen Tagung der DGG in Berlin am 20. Januar 1937.

†) Die für die Versuchsschmelzen erforderlichen erheblichen Mengen reinen Neodymoxydhydrats stellte die Degea-A.G. (Auergesellschaft) in großzügiger Weise zur Verfügung. Es ist mir ein Bedürfnis, ihr auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank für diese wertvolle Förderung meiner Arbeit auszusprechen. Weidert.