

durch metallisches Quecksilber gebildet werden.

(Diese Erscheinungen sollen später an geeigneteren, bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen schmelzenden Gläsern nachgeprüft werden.)

#### Beiz- und Irisiersversuche.

Da infolge der oben erwähnten Ähnlichkeit der Mercurosalze mit den Verbindungen des Kupfers und Silbers anzunehmen war, daß das Quecksilber ebenso wie die genannten beiden anderen Metalle in der Lage sein würde, bei einer entsprechenden Behandlung der Glasoberfläche diese anzufärben, wurden folgende Versuche unternommen: Mercuronitrat wurde, gemäß der Vorschrift für die Silberbeize, in destilliertem Wasser gelöst, mit Salzsäure gefällt und die Lösung nebst Niederschlag mit Gummiarabicum und Ocker bis zur öligen Konsistenz verrieben. Diese Masse wurde mit einem Pinsel auf ein Glas aufgetragen, welches nach unseren Erfahrungen für Silberbeize empfindlich war, und getrocknet. Das so vorbereitete Glas wurde bei  $600^\circ$  im elektrischen Ofen zunächst in reduzierender, bei einem zweiten Versuche in oxydierender Atmosphäre gebrannt. Nach dem Erkalten und Entfernen der Deckschicht zeigte die Glasoberfläche keine Veränderung. — Bei einem weiteren Versuch wurde Quecksilberkarbonat in ein für Silberbeize empfindliches Röhrenglas eingeschmolzen und in einem Autoclaven eine Stunde bei  $540^\circ$  behandelt. Auch dieses Glas war unter den sehr hohen Drucken durch das Quecksilber nicht angegriffen worden.

#### Zusammenfassung.

1. Es wurde eine Reihe von Gläsern mit Quecksilber in Form von Quecksilberkarbonat in Mengen zwischen 0,1 und 2,5 g unter neutralen, oxydierenden und stark reduzierenden Bedingungen geschmolzen. Nur ein verschwindend geringer Bruchteil des in das Gemenge eingeführten Quecksilberkarbonates blieb im Glase zurück, während der größte Teil beim Einschmelzen verdampfte.

2. Die durch Einführen von Quecksilber in das Glas erzeugte Farbe liegt je nach der Einschmelztemperatur und den reduzierenden bzw.

oxydierenden Mitteln zwischen Goldgelb und Blaugrün. Sehr stark reduzierende Mittel können ein fast farbloses Glas ergeben, das beim langsamen Abkühlen mit einer rotbraunen Farbe anläuft.

3. Ein nachträgliches Erhitzen in reduzierender Atmosphäre läßt die Farbe stark ausblassen. Nach ultramikroskopischen Untersuchungen kann dieses Ausblassen auf einer Veränderung in der kolloiden Verteilung der Submikronen beruhen.

4. Die durch Quecksilber im Glase hervorgerufene Farbe kann nach den Untersuchungen befunden auf eine kolloide Verteilung des Quecksilbers in irgend einer Form im Glase zurückgeführt werden.

5. Eine röntgenographische Untersuchung ergab keinerlei Andeutung irgendwelcher kristallinen Interferenzen.

6. Spektroskopische Untersuchungen zeigten nur eine mehr oder weniger stark ausgeprägte Endabsorption im Ultraviolett, die sich stellenweise stark in das Blau hineinzog. Banden- und Linien-Spektren konnten in keinem Fall beobachtet werden.

7. Im ultravioletten Lichte konnte eine Verfärbung, wenn auch in sehr geringem Ausmaße, an den meisten untersuchten Gläsern festgestellt werden. — Phosphoreszenz und Fluoreszenz wurden dagegen nicht beobachtet.

8. Beizversuche an für Silberbeize empfindlichen Gläsern zeigten ein negatives Ergebnis.

Die spektroskopischen Messungen wurden in dem Laboratorium für technische Optik, die röntgenographischen Untersuchungen im röntgenographischen Laboratorium des Mineralogischen Institutes und die ultramikroskopischen Untersuchungen im Kolloid-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Berlin ausgeführt. Für die liebenswürdige Unterstützung bei diesen Untersuchungen möchte ich Herrn Prof. Dr. Weidert, Herrn Prof. Dr. Karl Herrmann sowie Herrn Dr. Weber und Herrn Dipl.-Ing. N. Budiloff auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank übermitteln. Ebenso bin ich der Deutschen Notgemeinschaft für die dieser Arbeit gewährte Unterstützung zu Dank verpflichtet.

## Der $\text{SO}_3$ -Gehalt im Glas.

(Ein Beitrag zum Problem der Läuterung.\*)

Von Dr. H. Jebens-Marwedel und Dr.-Ing. A. Becker.

(Aus dem Laboratorium der Deutschen Libbey-Owens-Gesellschaft für maschinelle Glasherstellung A. G., Gelsenkirchen-Rotthausen.)

(Eingegangen 31. Oktober 1930.)

Blasen gehören zu denjenigen Fehlern des Glases, denen immer schon die größte Aufmerksamkeit geschenkt worden ist, weil sie seine wichtigste Eigenschaft, die freie Durchsicht, beeinträchtigen.

Die Blasen sind als System einer gasförmigen

Phase inmitten der Glasschmelze aufzufassen. Ihr Inhalt muß also in irgendeiner Wechselbeziehung stehen zu der ihn umgebenden Substanz.

\*) S. a. G. Gehlhoff, H. Kalsing, M. Thomas, „Ueber die Läuterung des Glases“. Glastechn. Ber., 8. Jg. 1930, H. 1, S. 1—24, sowie E. Zschimmer u. Mitarb. unter Fußnote <sup>9)</sup>, S. 529.

H. Salmang und A. Becker<sup>1)</sup> haben nachgewiesen, daß die unter Vakuum aus der Glasschmelze entweichenden Gase in der Hauptsache aus einem äquivalenten Verhältnis von Schwefeldioxyd ( $2\text{SO}_2$ ) und Sauerstoff ( $\text{O}_2$ ) bestehen. Damit lag es nahe, weitere Untersuchungen auf den  $\text{SO}_3$ -Gehalt der Gläser, der schon lange bekannt ist, aber wenig beachtet wurde, zu lenken. Er leitet sich von unzersetzten Resten des im Gemenge verwendeten Natriumsulfates her.

Die Zersetzung dieses Sulfates ist auch bei den Temperaturen und der üblichen Dauer der Glasschmelze unvollständig. Ein verbleibender Rest wird also immer im Glasfluß vorgefunden. — Wir haben uns zur Aufgabe gesetzt, das Verhalten dieses  $\text{SO}_3$ -Restes gegenüber Einflüssen der Temperatur und der Gasatmosphäre zu untersuchen, in der berechtigten Annahme, daß der Gehalt eines Glases an  $\text{SO}_3$  als direkter Maßstab für die Gefahr von Blasenbildungen in der Schmelze angesehen werden darf.

Der an im Handel befindlichen Gläsern analytisch festgestellte  $\text{SO}_3$ -Gehalt schwankt im allgemeinen zwischen 0,4 und 1,0%. Die Höchstmenge, die nach Gelstharp<sup>2)</sup> von Glas aufgenommen werden kann, beträgt in guter Uebereinstimmung hiermit 1,7%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , oder umgerechnet rund 1%  $\text{SO}_3$ .

Es erschien also wichtig für die Versuche, einen Ausgangswert zu finden, welcher den praktischen Verhältnissen möglichst nahe kam. — Zur Anwendung kam ein Gemenge, das für folgende Glassynthese zusammengesetzt war:

$\text{SiO}_2$	$\text{R}_2\text{O}_3$	RO	$\text{R}_2\text{O}$
72,5—73,0%	0,5%	13,2—13,8%	13,5—14,0%*

\*) Davon 2% aus Sulfat ohne Zusatz von Kohle.

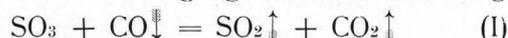
Es stellte sich rasch heraus, daß ein solches Gemenge nach einer Vorbehandlung von vier Stunden bei 1350° im Versuchsofen einigermaßen gut durchgeschmolzen war und regelmäßig einen Anfangs- $\text{SO}_3$ -Gehalt um rd. 0,8% aufwies.

In oxydierender Atmosphäre wurden die Versuche in einem großen Platintiegel von 100 cm<sup>3</sup> Inhalt durchgeführt, indem in gewissen Zeitabständen durch Eintauchen eines Eisenstabes Proben gezogen und später analysiert wurden. — Für reduzierende Atmosphäre ist Platin ja leider ungeeignet. Hierbei wurde also anders verfahren, und zwar so, daß Serien von 10 unglasierten Porzellantiegeln mit dem Glasgemenge beschickt und in den Ofen gestellt wurden, von denen in entsprechenden Zeitabständen jeweils einer zur Untersuchung herausgeholt wurde; der Inhalt des letzten war also den gewollten Bedingungen am längsten aus-

gesetzt. — Die Temperaturen wurden thermoelektrisch gemessen und optisch kontrolliert.

Als gewisser Unterschied zwischen den Versuchsreihen ist also hervorzuheben, daß die oxydierend ausgeführten das unverfälschte Glas ergeben haben, während sich das Glas unvermeidlich bei den reduzierend ausgeführten Versuchen langsam mit Lösungsbestandteilen der Porzellantiegel anreichern mußte. Trotz dieser Aufnahme von Bestandteilen, durch welche die Zähigkeit erhöht, die  $\text{SO}_3$ -Abgabe also eigentlich behindert sein mußte, verlief die letztere bedeutend rascher als unter oxydierender Atmosphäre. Sie hat also in vollem Umfange zu gelten.

Ein weiterer grundsätzlicher Unterschied bei den Ergebnissen ist derjenige, daß die gefundenen  $\text{SO}_3$ -Werte unter oxydierenden Verhältnissen meistens weniger streuten, als die anderen. Der Grund ist leicht einzusehen: hier, bei mehr thermischen Bedingungen, wird die Glasschmelze durch und durch von der Temperatur erfaßt und stellt sich also einigermaßen homogen auf denselben Zustand ein. Unter reduzierender Atmosphäre erfährt der  $\text{SO}_3$ -Zerfall eine zusätzliche Beschleunigung nach der Gleichung



Dieser chemische Vorgang setzt aber allein von der Oberfläche her ein. Untersuchte man einzelne Raumteile dieser Schmelze, so ergaben sich leicht Unterschiede im Verhältnis von 1:10. Es blieb also nur übrig, den gesamten Inhalt der Porzellantiegel pulverförmig zu zerkleinern, um einen brauchbaren Mittelwert zu erhalten. Trotzdem waren die Streuungen noch groß; sie lassen aber den Verlauf der  $\text{SO}_3$ -Abnahme immer noch gut erkennen.

Hinzu kommt die Tatsache, die Turner<sup>3)</sup> schon erwähnt hat, daß Glasschmelzen sogar in Platintiegeln schlecht homogenisieren und Differenzen einzelner Glasoxyde bis 4% vorkommen können. (Von uns allerdings nicht ein einziges Mal in dieser Stärke gefunden, wie folgende  $\text{SiO}_2$ -Werte bestätigen sollen:

72,91	—	72,23	—	72,61	—	72,64	—	72,60
72,87	—	73,13	—	72,92	—	72,52	—	72,89
72,57.)								

Gerührt werden durfte aber keinesfalls in unseren Schmelzen, weil damit das sich von selbst einstellende Bild gestört worden wäre. Je gleichmäßiger sich außerdem die Temperatur in den Tiegeln einstellt, desto weniger Konvektionsströmungen treten auf [Berger<sup>4)</sup>], die eine Mischung innerhalb der Gefäße vornehmen.

Wir können also nicht bestreiten, daß die Versuche unter reduzierender Atmosphäre eine gewisse Willkür insofern aufweisen, als das Verhältnis der Schmelzoberfläche zum Inhalt, also die Tiegelform und seine Füllung, für den Befund maßgebend war. Darum sind auch Porzellan-

<sup>1)</sup> H. Salmang und A. Becker: Die Gase im Glas I. Glastechn. Ber., 5. Jg. 1927/28, H. 11, S. 520 bis 537. Die Gase im Glas II. Glastechn. Ber., 6. Jg. 1928/29, H. 11, S. 625—634. Die Gase im Glas III. Glastechn. Ber., 7. Jg. 1929/30, H. 6, S. 241—244.

<sup>2)</sup> Gelstharp, Trans. Amer. Ceram. Soc., Bd. 14, Jg. 1912, S. 665.

<sup>3)</sup> W. E. S. Turner, Glastechn. Ber., 7. Jg. 1929 bis 1930, H. 12, S. 582—588.

<sup>4)</sup> E. Berger, Sprechsaal, 61. Jg. 1928, Nr. 42, S. 827.

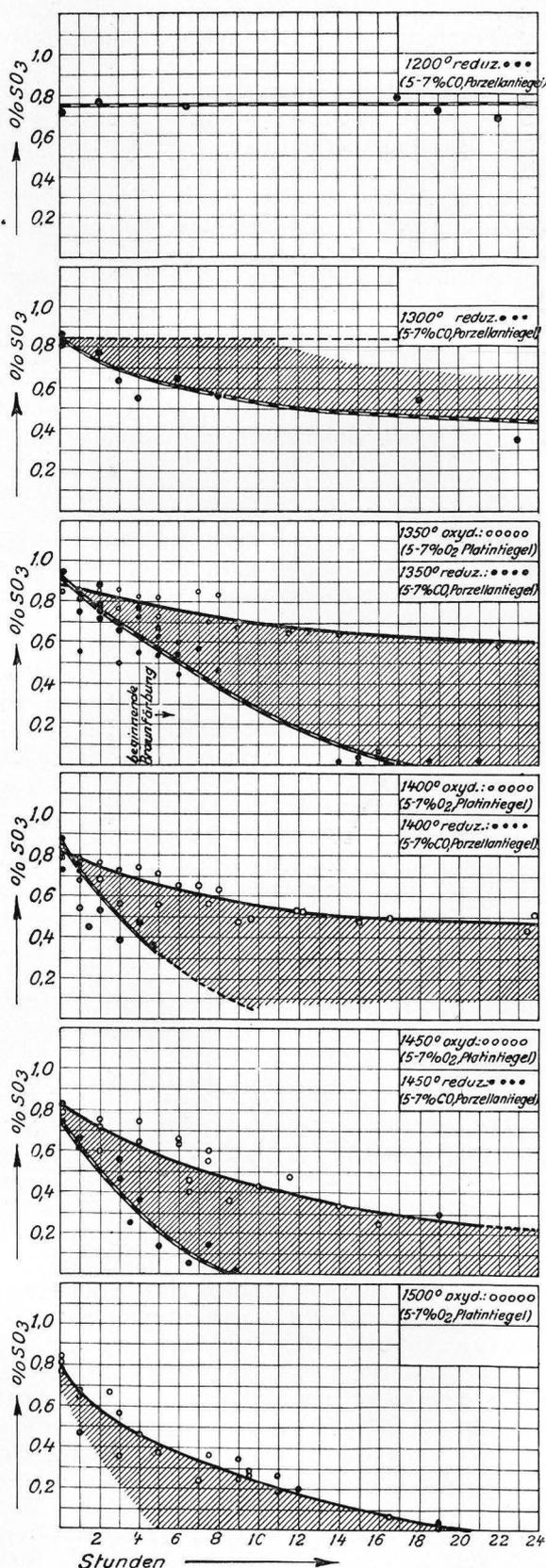


Bild 1 bis 6. Abhängigkeit des SO<sub>3</sub>-Gehaltes der Gläser von ihrer Erhitzungsdauer unter oxydierender und reduzierender Atmosphäre. (Die schraffierten Felder deuten das festgestellte Streuungsgebiet zwischen den Einflüssen der oxydierenden und der reduzierenden Atmosphäre an.)

tiegel von derselben Form gewählt worden, wie sie der Platintiegel hatte; die Relativität der Feststellungen ist also gesichert. — Auch würde ein anders zusammengesetztes Glas andere Werte ergeben; grundsätzlich aber wird sich immer der von uns gefundene gewaltige Unterschied zwischen oxydierend und reduzierend geschmolzenen Gläsern einfinden.

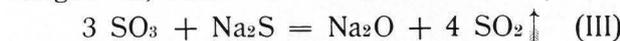
Greifen wir nun aus den in Bild 1 bis 6 dargestellten Kurvenpaaren zunächst ein charakteristisches heraus, nämlich das bei 1350° (derselben Temperatur, bei welcher auch die Vorschmelze stattfand) beobachtete. Die gefundenen Werte lassen bei Vorhandensein von 5 bis 7% Sauerstoff in der Atmosphäre gerade noch eine schwache Abnahme des SO<sub>3</sub>-Gehaltes erkennen. Offenbar genügt diese Temperatur also noch zur „laufenden“ Abgabe (Entbindung) von Gasen aus der Schmelze. Im technischen Sinne heißt das, daß sie auch zur Entstehung von Gasen ausreicht, während allgemein in Wannen nur noch mit einer Abscheidung in diesem Temperaturbereich gerechnet wird.

Findet der SO<sub>3</sub>-Gehalt dagegen an der Oberfläche Gelegenheit, mit CO-Gasen aus reduzierender Atmosphäre zu reagieren, so bewirkt die Entführung von Sauerstoff nach der vereinfachten Gleichung I eine Herabminderung des Sulfatrestgehaltes, die bedeutend weiter geht, als einer mehr thermischen Auflockerung im Sinne von



entspricht. Nach einer gewissen Zeit (4 Std.) stellt sich eine Braunfärbung ein, welche als die Folge einer Natriumsulfid-Bildung anzusehen ist. Wir haben diesen Zustand im technischen Sinne „Ueberreduzierung“ genannt. Diese Braunfärbung dringt von der Oberfläche her langsam in tiefere Zonen der Schmelze ein, gemäß dem Hineindiffundieren der reduzierenden Gase<sup>5)</sup>. Der an ihr schuldige Teil des zu Sulfid „überreduzierten“ Sulfates wurde von unseren Analysen absichtlich nicht erfaßt, denn er ist — für sich allein — unfähig, Blasen zu entwickeln. (Als Beweis, daß die Sulfidstufe von unserem Analysengang nicht oder nur unwesentlich erfaßt wurde, diente der Befund, daß tiefdunkelbraun gefärbte Schmelzen schließlich glatte Null-Werte ergeben haben.)

Gelangt dies braune Glas nun in Berührung mit sulfathaltigem, so setzen erneut Blasenbildungen ein, denen nur die Reaktion



zugrunde liegen kann<sup>5)</sup>. Darin, daß also die nur oberflächlich gebildete Sulfidform zersetzend auf die benachbarte SO<sub>3</sub>-Form einwirkt, beruht offensichtlich ein großer Teil der Tiefenwirkung redu-

<sup>5)</sup> Vergl. Farbtabelle (Reihe V) einer Arbeit derselben Verf.: „Ueber den Farbstick des Glases ohne Anwendung von Entfärbemitteln.“ Revue belge des Ind. verr., 1. Jg., Nr. 8, sowie Sprechsaal, 63. Jg. 1930, Nr. 46, S. 874—878. (Ref. demnächst in den Glastechn. Ber.) Wegen der Parallelität beider Arbeiten sei ausdrücklich auf diese Stelle verwiesen.

zierender Atmosphäre, ebenso, wenn man an die (damit noch wichtiger werdenden) Konvektionsströmungen des Glases selbst denkt, ein großer Teil der Gefahr von Blasen Neubildungen (Spätgispfen) während oder nach der vollzogenen Läuterung. Tatsächlich konnte unter den besprochenen Verhältnissen der  $\text{SO}_3$ -Gehalt in 17 Stunden bis auf Null herunter reduziert werden. — Es ist bekannt, daß an Hafen- wie auch an Wannenschmelzen an der Grenze der Schmelzzone fast immer gelbes (sulfidhaltiges) Glas nachzuweisen ist.

Wäre die niedrigste Oxydationsstufe ( $\text{S}''$ ) nämlich nicht in der Lage, mit der höchsten im Glase vorkommenden ( $\text{SO}_4''$ ) unter Entbindung des unter Zersetzung flüchtigen Produktes  $\text{SO}_3''$  zu reagieren, so wäre die Gefahr der Blasenbildungen im Glas erheblich vermindert.

Wollen wir nun vergleichen, auf welche Weise ohne Zuhilfenahme reduzierender Gase, also nur durch thermische Wirkung, ein ähnlicher Verlauf des  $\text{SO}_3$ -Gehaltes zu finden ist, so müssen wir schon die entsprechende Kurve von  $1500^\circ$  heranziehen. Auch hier klingt der  $\text{SO}_3$ -Gehalt etwa in 17 Stunden auf Null ab. Der chemische Einfluß der Ofenatmosphäre auf den  $\text{SO}_3$ -Gehalt kann also, jedenfalls für die oberen Schichten eines Glasflusses, auf ähnlicher Größensstufe stehen wie eine Temperaturdifferenz von mehr als  $100^\circ$ !

Ein Ueberblick über die übrigen Kurven läßt leicht erkennen, daß unterhalb  $1350^\circ$  (unter den von uns gewählten Bedingungen) eine  $\text{SO}_3$ -Abnahme nicht mehr oder kaum noch stattfinden kann, daß reduzierende Verhältnisse aber noch immer erhebliche Veränderungen bis weit unter  $1300^\circ$  bewirken können. Bei  $1200^\circ$  endlich ist die Diffusion in die Schmelze so behindert, daß in der angesetzten Zeit (24 Std.) auch unter reduzierender Atmosphäre keine merkliche  $\text{SO}_3$ -Abnahme mehr stattfindet.

Bei steigender Temperatur ist zu sehen, daß bei  $1400^\circ$  die Einstellung des  $\text{SO}_3$ -Restes auf eine den jeweiligen Bedingungen angegliche Konzentration immerhin 24 Stunden auf sich warten läßt. Mit dieser  $\text{SO}_3$ -Konzentration ist jedoch noch kein Gleichgewicht im physikalisch-chemischen Sinn erreicht, sondern nur ein Zustand, der sich in großen Zeiträumen noch verändern kann. Man wird nämlich annehmen müssen, daß bei den genannten Temperaturen trotz des „scheinbar statischen“ Zustandes doch immer noch eine gewisse Zersetzungsspannung von  $\text{SO}_3$  in diesen sauren Gläsern besteht, deren Auslösung in der Glasschmelze stark verzögert ist. Im Vakuum tritt sie nämlich plötzlich und wohl auch vollständig in Erscheinung<sup>1)</sup>. Ist nun unter gewöhnlichen Verhältnissen der Partialdruck von  $\text{SO}_2 + \text{O}_2$  in der Ofenatmosphäre gering, so muß nach dem Massenwirkungsgesetz die kaum flüchtige Kieselsäure nach und nach das  $\text{SO}_3$  doch schließlich verdrängen. — Ein

Glas, das nur einen Ausgangswert von  $0,24\%$   $\text{SO}_3$  besaß, ging bei  $1400^\circ$  auch wirklich bis auf Null herunter.

Mit steigender Temperatur ( $1450^\circ$ ) geht die  $\text{SO}_3$ -Abnahme noch ein wenig steiler vor sich. Stets deutet das schraffierte Feld das mögliche Streuungsgebiet zwischen oxydierender und reduzierender Atmosphäre an. — Bei  $1500^\circ$  endlich vollzieht sich die Ausscheidung der  $\text{SO}_3$  recht schnell.

Nach den vorliegenden Ergebnissen wurde der Frage nachgegangen, ob ein sulfatfreies Glas  $\text{SO}_3$  aus der Ofenatmosphäre aufnehmen könne. Dazu wurde ein reines Sodaglas erschmolzen ( $\text{SO}_3 = 0\%$ ) und danach 10 Stunden unter verdeckeltem Tiegel bei  $1300^\circ$  unter einem  $\text{SO}_2$ -Strom gehalten. Die Schmelze war klar, die Oberfläche spiegelblank, der  $\text{SO}_3$ -Gehalt Null. Dasselbe Glas 10 Std. bei  $1280^\circ$  mit äquivalentem  $\text{SO}_2 + \text{O}_2$ -Strom behandelt, enthielt einmal  $0,16\%$ , an einer anderen Stelle  $0,3\%$   $\text{SO}_3$ , sowie einen deutlichen Ansatz zur Gallebildung<sup>2)</sup>, wie sie auch vor mit Luftüberschuß brennenden Flammen an Schmelzwannen in der Praxis häufig vorkommt. — Bei höherer Temperatur ( $1400^\circ$ ) gelang uns diese Einführung von  $\text{SO}_3$  in das Glas nicht, weil mit steigender Temperatur die abnehmende Beständigkeit des  $\text{SO}_3$  in der Schmelze dem entgegenwirkt.

Aus Allem ist deutlich zu ersehen, welche Bedeutung den Verhältnissen der Schmelze „auf dem Wege zum Gleichgewicht“ für die Glastechnologie beizumessen ist. Für sie ist es mindestens ebenso wichtig, die Verzögerungserscheinungen quantitativ zu erfassen, wie für die Wissenschaft, Gleichgewichte zu messen. Denn zur Erreichung von Gleichgewichten wird dem technischen Glas keine Zeit gelassen. — Daß sich, so betrachtet, ganz andere, „scheinbar statische“ Zustände einstellen, konnte von einem der Verfasser<sup>3)</sup> schon früher im Zusammenhang mit anderen Verzögerungserscheinungen nachgewiesen werden und wurde für alle Vorgänge am Glas, in welche Diffusionen eingreifen<sup>4)</sup>, besonders betont. — Die Gleichgewichtsverschiebungen im Glas überhaupt hat E. Berger<sup>5)</sup> zum Gegenstand einer grundlegenden Untersuchung über ihren Einfluß auf seine physikalischen Eigenschaften gemacht.

Die Tatsache allein, daß in der Glasschmelze Sulfide neben Sulfaten vorkommen, ist nur durch die ganz allgemeinen Verzögerungen in der Glasschmelze zu erklären. Ja, die Möglichkeit, auf diesem Wege überhaupt braune Gläser zu er-

<sup>6)</sup> H. Jepsen-Marwedel, Sprechsaal, 62. Jg. 1929, Nr. 39—43, S. 715 ff. (Ref. Glastechn. Ber., 7. Jg. 1929/30, S. 464.)

<sup>7)</sup> H. Jepsen-Marwedel: Verzögerungserscheinungen am technischen Glase. Glastechn. Ber., 7. Jg. 1929/30, H. 9, S. 383—386.

<sup>8)</sup> E. Berger: Gleichgewichtsverschiebungen im Glas und Einfluß der Wärmegeschichte auf seine physikalischen Eigenschaften. Glastechn. Ber., 8. Jg. 1930, H. 6, S. 339—367.

zielen, ist allein dem Vorseilen der Reduktion zu S'' vor der Umsetzung mit  $\text{SO}_4''$  zu  $\text{SO}_3''$  zu danken. Sonst wäre es unmöglich, daß schließlich nur noch Sulfide ohne Spuren von Sulfaten in der Schmelze vorliegen. Selbstverständlich nimmt der Grad der Verzögerung mit steigender Temperatur (sinkender Viskosität) ab. Das gibt sich darin zu erkennen, daß schon bei  $1450^\circ$  unter reduzierender Atmosphäre nur noch eine bedeutend schwächere Braunfärbung entsteht als bei  $1350^\circ$ , eine Beobachtung, die für gewollte Gelbfärbungen (Flaschengläser) sicher von Bedeutung ist.

Ferner wird die Anwendung des Verzögerungsbegriffes auf diese Vorgänge durch die Beobachtung gestützt, daß die  $\text{SO}_3$ -Abnahme nicht unter allen Umständen gleichartig verläuft. Wird nämlich das bei  $1350^\circ$  vorgeschmolzene Glas in gemäßigter Steigerung auf eine Versuchstemperatur von z. B.  $1500^\circ$  gebracht, so setzt von diesem Punkt aus der stetige Abfall des Sulfatrestgehaltes ein. Bringt man dagegen die Vorschmelze recht plötzlich auf  $1500^\circ$ , so schäumt die Schmelze nach Art eines Siedeverzuges auf, und der  $\text{SO}_3$ -Rest fällt in wenigen Minuten bedeutend tiefer, auf z. B.  $0,42\%$ , als es im anderen Fall nach Stunden eintritt. (Dieser Umstand erklärt auch, daß es nicht einfach war, gleichmäßige Anfangswerte für die Versuchsreihen zu erhalten.) — Dieser Befund erinnert übrigens an den von Zschimmer<sup>9)</sup> empfohlenen Temperaturstoß zur besseren Läuterung sulfathaltiger Gläser.

Oberhalb von  $1450^\circ$  war es uns nicht mehr möglich, mit Sicherheit reduzierend zu arbeiten, weil die Gaszufuhr unserer Versuchsofen dafür unzureichend war.

Immerhin glauben wir die Bedeutung der Ofenatmosphäre für wissenschaftliche und technische Glasschmelzen nachgewiesen zu haben. — Hinsichtlich der Blasenbildungen geht sie u. a. aus folgenden, rein qualitativen Beobachtungen besonders deutlich hervor:

Ist eine Glasschmelze bei bestimmter Temperatur (oxydierend) hinreichend geläutert, so daß sie keine Blasen mehr entwickelt, wenn man sie auf diese Temperatur wieder erhitzt, so scheiden sich doch sofort in der Nähe der Oberfläche und der Tiegelwandungen (Porosität vorausgesetzt) Gase ab unter reduzierenden Verhältnissen.

<sup>9)</sup> E. Zschimmer, E. Zimpelmann und L. Riedel: Ueber das Läutern von reinen und tonerdehaltigen Alkali-Kalk-Silikatgläsern mit Sulfat oder Arsenik. Sprechsaal, 59. Jg. 1926, Nr. 21—26, S. 331, 353, 393, 411, 422. (Ref. Glastechn. Ber., 4. Jg. 1926/27, S. 181—183.)

E. Zschimmer (gleicher Titel), Glastechn. Ber., 4. Jg. 1925/26, H. 8, S. 281—286.

— Kommt ferner ein blasenfreies, aber  $\text{SO}_3$ -haltiges Glas mit braunem (S-haltigem) Glas zusammen, das zwar niemals ganz blasenfrei, aber arm an größeren Blasen zu erhalten ist, so setzt eine bemerkenswerte Blasenbildung ein. — Beide Vorgänge können in Industrieöfen nur allzu leicht eintreten.

Durch die hier vorliegenden Untersuchungsergebnisse werden die Unterlagen zu dem Bericht des Fachausschusses III der DGG, Nr. 17: „Einflüsse des Ofens auf die Beschaffenheit des Glases in Wannen“ in jeder Hinsicht gestützt.

#### Zusammenfassung.

1. An einem sulfathaltigen Standard-Glas wurde das Abnehmen des  $\text{SO}_3$ -Gehaltes unter dem Einfluß verschiedener Ofenatmosphären untersucht. Die schraffierten Diagrammfelder der Bilder 1 bis 6 deuten die festgestellten Abweichungen zwischen oxydierender und reduzierender Ofenatmosphäre bei sechs verschiedenen Temperaturen an.
2. Der  $\text{SO}_3$ -Gehalt ist ein direkter Maßstab für die Gefahr von Blasen Neubildungen (Spätgispfen) in der Schmelze.
3. Durch kräftige Reduktion konnte der  $\text{SO}_3$ -Gehalt schon bei  $1350^\circ$  auf Null gebracht werden; in oxydierender Atmosphäre trat dieser Fall in der angesetzten Zeit erst bei  $1500^\circ$  ein.
4. Der starke Unterschied im Einfluß oxydierender und reduzierender Atmosphäre beruht darauf, daß zu der in beiden Fällen wirksamen, mehr „thermischen“ Zersetzung unter reduzierenden Bedingungen eine chemische Oberflächenreaktion hinzukommt. — Die Reduktion findet über die Sulfid-Stufe statt.
5. Der Gradient der  $\text{SO}_3$ -Abnahme liegt für eine bestimmte Temperatur nicht fest. Er scheint sogar nicht unerheblich von der Geschwindigkeit des Erhitzens auf die Versuchstemperatur abzuhängen. Ist sie groß, so löst eine Art „Siedeverzug“ die  $\text{SO}_3$ -Spannung im Glase plötzlich und in höherem Maße aus, als es bei mäßiger Temperatursteigerung der Fall ist.
6. Bei allen beschriebenen Vorgängen spielen die dem Glase eigentümlichen „Verzögerungerscheinungen“ die Hauptrolle.
7. Für die Blasenbildung selbst ist die Reaktion von Sulfiden mit Sulfaten von größter Bedeutung.
8. Alle beschriebenen Verhältnisse sind sinngemäß auf die Glasschmelzöfen der Industrie anwendbar.