

Herr Büssing: Bei meinen Modell-Wannenversuchen bekamen wir immer einen deutlich wahrnehmbaren Quellpunkt, eine Strömung zur Brücke, aber auch zur Rückseite der Wanne. Unsere Beobachtungen stimmen in diesem Falle mit denen des Herrn Schild überein. Auch haben wir beobachtet, daß die Eintauchtiefe der Brücke von wesentlicher Bedeutung ist. Wir haben sie ganz systematisch geändert und dabei festgestellt, daß bei einer bestimmten Eintauchtiefe die Rückströmung in die Schmelzwanne aufhörte; sie ging nur noch bis zur Mitte der Brücke. Bei etwas Anheben der Brücke ging der Rückstrom weiter vor; je mehr gehoben wurde, desto breiter und tiefer wurde der Rückstrom von der Arbeits- in die Schmelzwanne.

Herr Schild: Es kommt für die Beurteilung einer Rückströmung ganz auf die Versuchsgrundlagen, auf die Verhältnisse zwischen Modell, Flüssigkeit usw. und den Originalbedingungen an. Ich habe darauf hingewiesen, daß auch die verschiedenen Strömungswiderstände in Rechnung gestellt werden und in einem Ähnlichkeitsverhältnis stehen müssen. Die Eintauchtiefe ist unbedingt von Einfluß auf die Rückströmung und die Schichtstärke. Es gibt einen Grenzzustand, bei dem die Widerstände größer werden als der Strömungsdruck, so daß eine Rückströmung völlig unterbunden werden wird. Deshalb habe ich auch meine Schlußfolgerungen sehr vorsichtig gehalten.

Herr König: Die Eintauchtiefe der Brücke ist ganz entschieden wichtig. Ist keine Brücke vorhanden, dann wird natürlich auch nur ein einziger Strömungskreislauf entstehen. Schiebt man nun in der Mitte nach und nach eine Brücke hinein, so wird sich lang-

sam eine Trennung ergeben. Im Grenzfalle des gänzlichen Abschlusses durch eine Brücke wird in jedem Bassin ein unabhängiger Kreislauf entstehen. Hebt man diesen Abschluß, so wird der Kreislauf aus der Arbeitswanne einen Fühler in die Schmelzwanne hinüberstrecken. Je höher die Brücke gezogen wird, um so größer wird dieser werden, bis der von Herrn Jepsen-Marwedel geschilderte Fall eintritt, daß bei genügender Hochhebung der Brücke und genügender Länge der Wanne diese Strömung die vorherrschende wird, und aus der Strömung 1+2 (Bild 1 und 2) eine Walze hinter dem Schwimmer wird, die gegenüber der Hauptströmung ganz in den Hintergrund tritt.

Herr Hausner: Bei Modellwannen ist die Dichte des Glases vollkommen außer Acht gelassen. Wir wissen genau, daß am Boden vieler Wannen Glasschichten vorhanden sind, die eine ganz andere Viskosität besitzen als das Glas an der Oberfläche. Man müßte bei Modellwannenversuchen auch diesem Umstand Rechnung tragen. Solange dies nicht der Fall ist, glaube ich kaum, daß aus diesen Versuchen maßgebende Schlüsse auf die Praxis gezogen werden können.

Herr Schild: Dieser Einwand ist ziemlich unverständlich und unklar. Die Temperaturabhängigkeiten der Dichte und der Viskosität sind auch im Modell durch das Temperaturgefälle von der Oberfläche zum Boden berücksichtigt worden. Der Dichteunterschied ist bestimmend für die Strömungsrichtung, die Viskosität wirkt mitbestimmend auf die örtliche Strömungsgeschwindigkeit.

(7358)

DK 666.24 : 546.56 : 546.23 : 546.22

Ueber die Anfärbung von Gläsern durch Kupfer, Selen und Schwefel.

Von Hermann Weckerle.

(Mitteilung aus dem glastechnischen Laboratorium der Osram G. m. b. H., Komm.-Ges.,
Zweigniederlassung Weißwasser, O.-L.)

(Eingegangen 26. Mai 1933.)

A) Kupferrubingläser: 1. Schrifttum. — 2. Einfluß der Kupfer- und Reduktionsmittel-Konzentration auf die Färbung und Lebrigkeit. — 3. Charakterisierung des lebrigen Zustandes: a) Bestimmung des Gleichgewichts von oxydischem Kupfer zu metallischem Kupfer; b) Ultramikroskopische Bestimmung der Teilchengröße.

B) Selengläser: I. Reine Selengläser: 1. Schrifttum. — 2. Einfluß der oxydierenden oder reduzierenden Schmelzweise auf die Anfärbung: Zusammenhang der Flüchtigkeit des Selen a) mit der Zusatzmenge, b) mit der Temperatur und dem Gasgehalt der Schmelze. — II. Selencadmiumsulfidrubingläser: 1. Schrifttum. — 2. Aenderung der Zusammensetzung eines technischen Selenrubinglases zur Feststellung der zur Färbung notwendigen Bestandteile. — 3. Orientierende Untersuchungen über die Rolle der zur Färbung notwendigen Bestandteile.

C) Schwefelgläser: I. Kohlegelbgläser. — II. Schwefelgelbgläser: a) Theorie der Färbung: 1. Schrifttum; 2. Untersuchung über den Farbkörper. — b) Praktische Ausführung der Anfärbung: 1. Schrifttum; 2. Zusammenhang der Färbung mit den Farbstoffbestandteilen. — c) Beziehung zwischen der im Glase verbleibenden Menge Sulfidschwefel und der Zusatzmenge bei Einführung des Schwefels durch Natriumsulfat mit Kohle.

2. Teil. (Abschnitt B II und C.)*)

II. Selencadmiumsulfidrubingläser.

1. Schrifttum.

Verhältnismäßig wenig bekannt ist über den eigentlichen Selenrubin, ein Glas, das einen tief dunkelroten Farbton zeigt, der je nach den Zusatzmengen des Farbstoffs nach Orange hinüberspielt. Dieses Glas weist außer dem Selen noch Cadmiumsulfid als Farbzusatz auf, wobei es keine Rolle spielt, ob Selen elementar oder in gebundener Form eingeführt wird.

Hinweise auf dieses Glas finden sich im Schrifttum nur spärlich. Kirkpatrick und Roberts (26)†) geben ein Zinkglas an, das durch Zusatz von 0,8% Selen und 0,8% Cadmiumsulfid unter gleichzeitiger Beigabe von 0,8% Borax schöne rote Töne ergibt. Silverman (27) (28) vermutet, daß die Färbung folgenden Grund hat: Da ja bei Selenrubin im allgemeinen Cadmiumsulfid zum Gemenge zugesetzt wird, soll das Selen in sulfidischer Form in Lösung gehen und beide gemeinsam unter Bildung eines Sulfoselenids an andere Bestandteile der Schmelze

*) Der 1. Teil (Abschnitt A und B I) erschien im vorigen Hefte der „Glstechn. Ber.“ (11. Jg. 1933, H. 8, S. 273—285.)

†) Die Zahlen in () verweisen auf die Schrifttumsübersichten im vorigen Hefte, S. 284—285 [Nr. (1) bis (25)], und im vorliegenden Hefte, S. 323 [Nr. (26) bis (42)].

gebunden sein. In letzter Zeit veröffentlichte Rooksby (29) eine ausführliche Untersuchung über den Charakter des Farbkörpers mittels Röntgenanalyse. Er findet, daß die Farbe durch Teilchen verursacht wird, die aus einer festen Lösung von Cadmiumselenid und Cadmiumsulfid bestehen. Die Farbe des Glases hängt von dem Verhältnis der beiden Bestandteile in dieser Lösung zueinander ab. Im übrigen bestätigt er die Erfahrungstatsache, daß eine geeignete Abstufung des Verhältnisses von Selen zu Cadmiumsulfid im Gemenge unter Berücksichtigung der Verflüchtigung jede gewünschte Farbe von Rot bis Gelb zu erzeugen ermöglicht.

Da das Schrifttum über dieses technisch wichtige Glas noch viele Fragen offen läßt und die Erzeugung dieses Glases z. T. große Schwierigkeiten macht, erschien uns eine Untersuchung über die Erzeugungsbedingungen nützlich.

2. Aenderung der Zusammensetzung eines technischen Selenrubinglases zur Feststellung der zur Färbung notwendigen Bestandteile.

Wir gingen bei unserer Untersuchung von einem sehr kompliziert zusammengesetzten Fabrikationsglas aus; die Zusammensetzung war folgende:

SiO₂ 58,58%, B₂O₃ 2,49%, P₂O₅ 0,31%, Na₂O 3,54%, K₂O 14,66%, CaO 4,21%, ZnO 16,21%; Farbzusatz (zum Gemenge): CdS 1,68%, Se 1,01%.

Da das Glas sehr viele Einzelbestandteile aufweist — allein außer SiO₂ sechs nicht färbende Oxyde —, mußte, um dem Ziel einer Deutung der Farberscheinung an diesem Glas näherzukommen, ein Nachweis über die Wirkung der einzelnen Oxyde in diesem Glas durch Erschmelzung variiert Gläser ausgeführt werden. Die Schmelzen erfolgten zunächst im Platinofen. Nachdem sich dieses Verfahren wegen der sehr hohen Flüchtigkeit des Farbstoffs als unzweckmäßig erwiesen hatte (es wurde erst bei dreifachem Farbstoff gegenüber der Hafenschmelze Anfärbung erzielt!), gingen wir dazu über, im Betriebsofen bei Einlagemengen von 3 kg bis 4 kg in Tiegeln zu schmelzen. Es wurde darauf gesehen, daß alle Schmelzen dieselbe Ofenreise hinsichtlich Zeit und Temperatur durchmachten. Die Gläser waren im allgemeinen bei Temperaturen von 1350° C bis 1400° C nach rd. 2 1/2 Stunden durchgeschmolzen. Es wurden dann aus dem Glase unter möglichst gleichen Bedingungen Stäbe gezogen, die teils ungetempert oder, falls sie nicht gefärbt waren, bei 700° C getempert und dann hinsichtlich ihrer Farbe beurteilt wurden.

Bei Weglassung der beiden in der geringsten Konzentration vorhandenen Bestandteile des Grundglases, nämlich P₂O₅ und B₂O₃, ergab sich keine wesentliche Aenderung der Farbe. Stärker wirkte sich der Ersatz von Kali durch Natron aus; der Farbton verschob sich nach Gelb. Der Kalkgehalt wurde, da Kalk einer der gebräuchlichsten Glasbildner ist, zunächst unverändert gelassen.

Unangenehmer und schwieriger gestaltete sich, wie Tafel 10 zeigt, die Deutung der Wirkung des Zinkoxyds. Wir haben hier den seltenen Fall, daß die zweiwertige Base in oxydischer Form ins Glas eingeführt wird. Diese Tatsache ist wichtig, weil die Flüchtigkeit beider Farbstoffe, des Cadmiums sowohl als auch des

Tafel 10. Schmelzen zur Feststellung der zur Färbung notwendigen Bestandteile.

Farbstoff	Zusatz*) an Farbstoff zum Gemenge:		Farbe	
	CdS*) (‰)	Na ₂ SeO ₃ (‰)		
1. Einfluß der verschiedenen Gemengebestandteile: B ₂ O ₃ , P ₂ O ₅ und K ₂ O				
Wegfall des Borax	CdS	3,6	1,62	rot
	Na ₂ SeO ₃			
Wegfall der Knochenasche	desgl.	3,4	1,53	rot
Ersatz der Pottasche durch Soda	desgl.	3,56	1,6	rot
2. Einfluß des Zinkoxyds				
Ersatz von ZnO durch MgO	CdS	2,92	1,12	farblos
	Na ₂ SeO ₃			
Ersatz von ZnO durch CaO ¹⁾	desgl.	1,04*)	1,74*)	farblos
desgl. ²⁾	desgl.	1,97*)	0,79*)	farblos
desgl.	desgl.	3,47	1,0	leicht gelber Stich
desgl. ³⁾	CdSO ₄ + Al	1,69*)	1,48*)	rötlichbraun
	Na ₂ SeO ₃			
desgl. ⁴⁾	Na ₂ SeO ₃ + Al	—	1,48*)	braunrot
3. Einfluß des Cadmiumsulfids (a. Färbung bei Einführung des Cadmiums ohne Sulfid.)				
Ersatz des CdS durch CdO ⁵⁾	CdO	1,69*)	1,01*)	farblos
	Na ₂ SeO ₃			
desgl. ⁶⁾	desgl.	1,69*)	1,01*)	farblos
(b. Färbung bei Einführung von Schwefel ohne Cadmium.)				
Ersatz des CdS durch S elementar ⁷⁾	S elementar	0,85*)	1,44*)	gelblich-braun
	Na ₂ SeO ₃			
desgl. ⁸⁾	desgl.	0,85*)	1,44*)	gelblich-braun
desgl. ⁹⁾	desgl.	4,23*)	1,44*)	weiß getrübbtes Glas mit rosa Stich
Ersatz des CdS durch ZnS	ZnS	1,48*)	0,90*)	farblos, gelblicher Stich
	Na ₂ SeO ₃			

1) Scherbenschmelze, CaO wird in Form von Kalkspat eingeführt.
 2) Der Farbstoff wird in einem farbreichen Gemenge zwischen zwei farblose Glasschichten gegeben.
 3) CdS wird im Schmelzfluß erzeugt.
 4) Sonderschmelze, um die Wirkung des Al auf Na₂SeO₃ zu prüfen.
 5) Scherbenschmelze.
 6) Gemengeschmelze.
 7) Reduktion des Na₂SeO₃ durch S.
 8) Der Farbstoff wird dem flüssigen Glase zugegeben.
 9) Bildung von ZnS.

†) Die gewählten Konzentrationen sind im Betrieb übliche, bei denen regelmäßige Färbungen erzielt wurden, wenn die Grundglaszusammensetzung nicht geändert war.
 *) Alle an Stelle von CdS eingeführten Farbstoffe, sei es ein Cadmiumsalz oder eine Schwefelverbindung, sind auf CdS umgerechnet und als solches angegeben; dadurch Vergleichsmöglichkeit mit den anderen Gläsern, die mit CdS angefärbt sind.

Natriumselenits, von der Menge der gasförmigen Bestandteile der Schmelze abhängen kann. Ein Weglassen des Zinkoxyds ohne Ersatz durch eine andere Base kam nicht in Frage, da dadurch der Charakter des Glases ganz verschoben worden wäre. Wir ersetzten daher Zinkoxyd durch andere zweiwertige Oxyde. Der Ersatz durch Magnesiumoxyd führte zu einem nicht angefärbten Glas. Erhöhte Flüchtigkeit der Farbstoffe konnte nicht wirksam sein, da die neue Base auch in oxydischer Form eingeführt wurde. Sämtliche Versuche, das Glas, in dem Zinkoxyd

durch Kalk (Einführung durch Kalkspat) ersetzt war, anzufärben, schlugen fehl, obwohl verschiedene Mittel angewandt wurden, um den höheren Gasgehalt der Schmelze auszugleichen, nämlich: das Grundglas wurde als Scherbenschmelze angesetzt und der Farbzusatz wurde erhöht; außerdem wurde zur Herstellung des flüchtigen Cadmiumsulfids in statu nascendi gegriffen durch Reduktion von Cadmiumsulfat und Aluminium (30). Wohl lieferte diese letzte Schmelze eine braunrote Farbe des Glases; diese ist aber, wie eine Sonderschmelze mit Aluminium und Natriumselenit allein ohne Verwendung von Cadmiumsulfid zeigt, als eine reine Polyselenidfärbung anzusehen. Das Ergebnis ist dahin zusammenzufassen, daß die Erzielung einer Farbe bei dem vorliegenden Glase ohne Zinkoxyd nicht möglich ist.

Eine Variation der Selenführung ergab nichts besonderes. Eine Anfärbung des Zinkglases trat auf sowohl bei Verwendung von metallischem Selen als auch von Natriumselenit.

Ein Weglassen des Cadmiumsulfids führt zu farblosem Glas. Bei Beurteilung seiner Wirkung war die Entscheidung zu treffen, ob es als solches in die Reaktion eingreift oder in Form seiner Ionen. Eine Klärung konnte nur auf indirektem Wege herbeigeführt werden, indem beide Komponenten getrennt voneinander eingeführt und in ihrer Wirksamkeit für sich beobachtet wurden. In allen Fällen, in denen das Cadmium-Ion eingeführt wurde, sei es nun als Cadmiumnitrat (an und für sich nicht empfehlenswert wegen der starken Gasentwicklung) oder in Form seines Oxyds, konnte keine noch so geringe Anfärbung erzielt werden.

Das schloß nicht aus, daß Cadmium überhaupt nur als Schwefelüberträger in die Schmelze eingeführt wurde. Andere Sulfide kommen wegen ihrer leichten Oxydierbarkeit (Alkalisulfid) einerseits und der färbenden Kraft ihrer Kationen (Schwermetallsulfide) andererseits nicht in Frage. Zur Orientierung, ob bei Anwesenheit von Schwefel allein Anfärbung möglich ist, wurde dem Gemenge Schwefel in elementarer Form in verschiedener Konzentration unter Berücksichtigung der nur annähernd zu schätzenden Flüchtigkeit zugesetzt. Da man annehmen konnte, daß das Zink unter Sulfidbildung eine Rolle spielen könnte, wurde in einem Falle Zinksulfid eingeführt. Es war aber in keinem Falle eine nur annähernd ähnliche Färbung wie gewünscht feststellbar. Bei den geringen Schwefelkonzentrationen zeigte das Glas eine gelblichbraune Farbe, die auf eine Reduktion des Selenits durch den Schwefel schließen läßt. Bei den hohen Schwefelzusätzen kam ein dicht opakes, weiß getrübbtes Glas zu Tage, das einen leicht rosa Stich aufwies. Die Trübung ist hinlänglich durch gebildetes Zinksulfid erklärt.

Es hat sich also nach diesen Versuchen zunächst ergeben, daß neben dem Selen Zinkoxyd und Cadmiumsulfid zur Selenrubinherstellung notwendig sind. Dieser Befund führte zu der Frage, ob die Anlauf-

erscheinung, die man beim reinen Cadmiumsulfidglas beobachtet, Zusammenhang hat mit der Anlauferscheinung des Selenrubins. Fielen die Anlauftemperaturen bei beiden Gläsern zusammen, wenn auch nur annähernd, so könnte man annehmen, daß auch im Selenrubin das Cadmiumsulfid sich ausscheiden und als Farbträger fungieren werde. Es konnte indessen beim Tempern von reinen Cadmiumsulfidgläsern und Cadmiumsulfidselenrubingläsern kein Zusammenfallen der Trübungstemperaturen und Anlauftemperaturen festgestellt werden.

3. Orientierende Untersuchungen über die Rolle der zur Färbung notwendigen Bestandteile.

Diese Untersuchungen deuten darauf hin, daß Cadmiumsulfid doch nicht die vermutete wesentliche Bedeutung zur Herstellung des Selenrubins hatte. Eine überraschende Klärung des scheinbaren Widerspruchs brachten Schmelzen mit Cadmiumselenid als Farbstoff. Der Gedanke, dieses Salz einzuführen, lag insofern nahe, als es ähnlich dem Rubinglas selbst sehr stark rot gefärbt ist. Außerdem sollte es möglich sein, durch Vereinigung der beiden glasfärbenden Bestandteile Cadmium und Selen in einem Körper die Flüchtigkeit beider in gleichen Grenzen zu halten.

Die Richtigkeit dieser Ueberlegung bewies der Ausfall der Schmelze, die denselben Farbton zeigte, wie mit Cadmiumsulfid und Natriumselenit angefärbte Gläser. Es sind hier auch alle beim Rubin bekannten Uebergänge der Farbe von Gelb bis Rot möglich, wie sich bei Aenderung der Menge des Farbstoffs herausstellte. Im Verlauf dieser Untersuchung wurden zunächst Mengen an Cadmiumselenid eingeführt, die dem Natriumselenit äquivalent waren (Tafel 11). Bei dieser Konzentration erhielten wir ungefärbte Proben, die erst beim Tempern anliefen. Ein rot aus der Schmelze kommendes Glas zu erzeugen gelang, als die dem Cadmiumsulfid äquivalente Menge eingeführt wurde.

Tafel 11. Farbe in Abhängigkeit von der Zusatzmenge Cadmiumselenid.

Zusatz des Farbstoffs	Glas	Farbe
CdSe äquiv. CdS	Ersatz des ZnO durch CaO	farblos
CdSe äquiv. CdS	normales Zinkglas	ganz intensiv rot, stellenweise getrübt
CdSe äquiv. Na ₂ SeO ₃	normales Zinkglas	farblos
CdSe äquiv. Na ₂ SeO ₃ + 50%	normales Zinkglas	zum Teil rot, zum Teil gelb

Nachdem im Cadmiumselenid ein sicher wirkendes Färbemittel gefunden war, wurden die Versuche zur Feststellung der unbedingten Notwendigkeit des Zinkoxyds zur Anfärbung wieder aufgenommen, die vordem nur mit Cadmiumsulfid und Selen ausgeführt waren. Das

Zink wurde durch Calciumoxyd ersetzt; aber auch bei Verwendung von Cadmiumselenid als Farbstoff war eine Anfärbung ohne Zinkoxyd in keiner Weise möglich.

Zur weiteren Klärung wurden Gläser mit systematisch geändertem Gehalt an Zinkoxyd geschmolzen, damit man bei Farbänderung in Zusammenhang mit dem Zinkgehalt Schlüsse auf die Anfärbung ziehen konnte. Die Versuche wurden bei gleichen Bedingungen nach Tafel 12 angestellt.

Tafel 12. Farbe in Abhängigkeit von dem Gehalt des Glases an Zinkoxyd.

Zusatz des Farbstoffs (in % CdSe)	Gehalt in % Zinkoxyd (analytisch)	Farbe
3,55	18,75	farblos
3,80	14,61	rot, leicht getrübt
4,09	8,13	hellrot, getrübt
4,25	4,03	hellrot
4,38	1,86	hellgelb, angelassen rot
4,42	—	farblos
1,35*)	6,45	tiefrot bis gelbrot
0,64*)	7,76	tiefrot bis gelbrot
3,55	Ersatz durch BaO	farblos

*) Diese zwei Gläser wurden im Fabrikationsbetrieb hafenmäßig erschmolzen.

Der Zusatz des Farbstoffes erfolgte immer in gleicher Menge zum Gemenge. Durch die allmähliche Wegnahme des Zinkoxyds aus dem Grundglasgemenge von 18% bis 0% ergab sich praktisch eine kleine Zunahme des Cadmiumselenidzusatzes. Wie aus der Tafel 12 ersichtlich ist, belaufen sich die zugeführten Mengen Cadmiumselenid aber alle auf rd. 4% des Gesamtgemenges. Da es sich durchweg um 4 kg-Tiegel schmelzen handelt, die im Betriebsofen erschmolzen wurden, genügt diese Genauigkeit in Anbetracht der Flüchtigkeit der Selenverbindungen vollkommen. Die dem Tiegel entnommenen ungetemperten Proben zeigten eine zunehmende Farbvertiefung von Farblos über Hellgelb nach Karmin mit zunehmendem Gehalt an Zinkoxyd. Die Färbung trat allgemein zuerst auf bei einem Gehalt an Zinkoxyd von 2%, allerdings nur hellgelb, während die Gläser mit höherem Gehalt an Zinkoxyd schon die Eigenschaften unserer echten Hafengläser zeigten, d. h. rote Proben ergaben. Die Probe des Glases mit höchstem Gehalt an Zinkoxyd zeigte merkwürdigerweise Farblosigkeit beim Ausarbeiten aus dem Hafen.

Um nun festzustellen, ob nicht die Viskosität des Glases, die durch Zink maßgeblich beeinflusst wurde, eine Rolle spielte, wie man es bei einem Glase annehmen könnte, das Anlauferscheinungen zeigt, ersetzen wir Zinkoxyd durch Bariumoxyd, was hinsichtlich der Viskosität dem Glas denselben Charakter erteilt (30). Der Versuch der Anfärbung verlief erfolglos. Das Glas kam farblos aus dem Tiegel und konnte auch nicht angelassen werden.

In logischer Fortentwicklung des Gedankens eines Zusammenhangs der Anfärbung mit dem Zinkgehalt wurden dann die Gehalte der verschiedenen Gläser an Selen und Zink analytisch festgestellt. Die Ergebnisse sind in Tafel 13 niedergelegt und zeigen eine Proportionalität in der Zunahme des Selengehalts mit dem Zinkgehalt (Bild 17). Diese Ge-

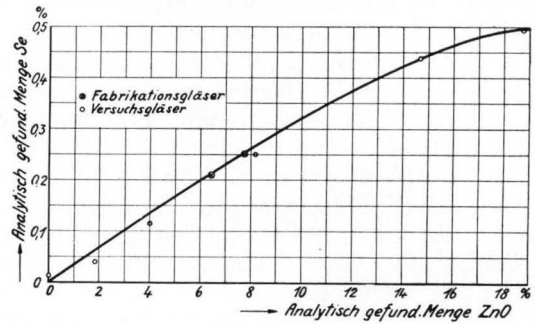


Bild 17. Abhängigkeit des Selengehaltes vom Zinkoxydgehalt in Selenrubingläsern.

setzmäßigkeit bleibt auch erhalten an Gläsern, die unter ganz anderen Umständen hinsichtlich der Temperatur und Schmelzzeit erschmolzen wurden als die vorstehenden, wie eine Untersuchung an Fabrikationsgläsern zeigte (Tafel 13, Anhang).

Tafel 13. Zusammenhang des Zinkgehalts mit dem Selengehalt.

ZnO-Gehalt (%)	Se-Gehalt (%)
—	0,0099
1,86	0,0389
4,03	0,114
8,13	0,2502
14,61	0,444
18,74	0,496
Fabrikationsgläser:	
V. L. G. 7,76	0,2516
V. 669 c 6,45	0,211

Eine Abhängigkeit des Cadmiumgehalts vom Zinkgehalt ist nicht feststellbar, wie Analysen an Gläsern mit sehr stark abweichendem Zinkgehalt beweisen (Tafel 14).

Tafel 14. Zusammenhang des Zinkgehalts mit dem Cadmiumoxydgehalt.

Gehalt an ZnO (%)	CdO zugesetzt (in % des Gemenges)	Gehalt an CdO im Glas (%)	zugefügt in Form von:	Flüchtigkeit (%)
14,61	2,54	0,168	CdSe	94,5
0	2,96	0,17	CdSe	94,9
Fabrikationsgläser:				
7,76	0,71	0,49	CdS	36,9
6,45	2,17	0,42	CdS	82,47

Zusammenfassung*).

Eine Selenrubinfärbung kommt bei dem untersuchten Kalikalkglas nur zustande,

*) Die hier festgelegten Gesetzmäßigkeiten gelten für ein Kalikalkglas. In einer kürzlich erschie-

wenn die drei Bestandteile Zink, Cadmium und Selen gleichzeitig vorhanden sind. Der Zinkgehalt bestimmt die Menge des im Glase vorhandenen Selen und damit die Farbtiefe der erzielten Färbung, unabhängig von der Zusatzmenge, der Form der Einführung, der Schmelztemperatur und der Schmelzzeit (zu schließen aus der guten Anpassung der Fabrikationsgläser an die Versuchsgläser).

Die Einführung des Selen ist möglich in elementarer Form, als Selenit oder an Cadmium gebunden als Selenid. Der Betrag an Selen, der auf einen Teil Zinkoxyd kommt, berechnet sich im Mittel zu 0,029 Teilen Selen.

Die Einführung des Cadmiums erfolgt in Form des Sulfids oder des Selenids. Allerdings ist die Gegenwart von Schwefel, wie sie die Einführung von Cadmiumsulfid mit sich bringt, nicht notwendig.

C) Schwefelgelbgläser.

Unsere Kenntnisse über die im vorliegenden Abschnitt zu besprechenden Schwefelgelbgläser sind zwar wesentlich umfangreicher als bei den Selengläsern, wahrscheinlich weil diese Gläser eine sehr große praktische Bedeutung haben; immerhin gibt es auch auf diesem Gebiet noch so viele theoretische und praktische Unsicherheiten, daß uns eine orientierende Untersuchung lohnend schien.

I. Kohleleblegläser.

Als Ursache der Färbung der unter Verwendung von Kohle im großen Maßstab erschmolzenen gelben bis braunen Gläser werden im Schrifttum zwei Möglichkeiten gegeben:

1. einfache, vielleicht kolloidale Färbung der Gläser durch feinverteilte Kohle,
2. Bildung irgendwelcher Sulfide, wobei der Schwefel entweder aus der Kohle selbst stammt oder durch Reduktion eines in der Glasschmelze vorhandenen Sulfats erzeugt wird.

Für die Annahme, daß Kohle als solche in einem schwefelfreien Glase färbend auftritt, setzt sich Springer (31) auf Grund

neuen Veröffentlichung findet Springer (Sprechsaal Keramik usw., 65 (1932), S. 790—792; Ref. Glastechn. Ber., 11 (1933), H. 9, S. 338) in Übereinstimmung mit dem obigen Befund, daß Kali-Kalkgläser nur bei Zugabe von Zink angefärbt werden. Für ein Natron-Kalkglas von der Zusammensetzung SiO_2 72,8%, Na_2O 16,7%, CaO 10,5% stellt er fest, daß Rubinbildung auch ohne Zusatz von Zinkoxyd auftritt. Wir haben bei Schmelzen gleicher Zusammensetzung mit 0,8% Zusatz an CdS und Se diesen Befund bestätigt gefunden. Darüber hinaus erschmolzen wir noch dasselbe Glas nur mit einem Zusatz von Cadmiumselenid allein (4%) und erhielten auch eine Rubinbildung. Dieses Ergebnis scheint darauf hinzudeuten, daß der Farbkörper im Glas allein Cadmiumselenid als solches ist. Dabei scheint sich die Rolle des Zinkoxyds darin zu erschöpfen, die Löslichkeit des Selen im Glase zu erhöhen und die Flüchtigkeit herabzusetzen, eine Tatsache, die ihre rein äußerliche Bestätigung darin findet, daß das obige Glas, mit einem Zusatz von 8% Zinkoxyd erschmolzen, bei gleichem Farbzusatz einen wesentlich tieferen Farbton aufweist als das zinkfreie.

zahlreicher Schmelzversuche ein; er untersucht eine Reihe von Gläsern auf ihre Anfärbbarkeit bei Zusatz verschiedener kohlehaltiger Substanzen (Kohle, Ruß, Koksmehl, Weinstein) und findet regelmäßig Gelbfärbungen. Die gleiche Ansicht wie Springer vertritt Fedotjef (32), der eine Färbung bei völlig schwefelfreien Gläsern mit Kohle erzielt. In einer neueren Arbeit (33) kommt Springer zum entgegengesetzten Schluß. Eckert und Zschacke (34) betonen, daß eine durch reinen Kohlenstoff erzielte Färbung allerdings schwer reproduzierbar sei, während Bork (35) an Hand von Scherbensmelzen mit eingemischtem Kohlenstoff glaubt nachweisen zu können, daß eine Gelbfärbung durch Kohle allein nicht möglich ist. Da die angezogenen Berichte sich teilweise widersprechen, schienen uns einige orientierende Versuche über die Färbung durch Kohle allein wünschenswert, zumal bei der Besprechung der Schwefelgelbgläser das Ausmaß der Beteiligung der Kohle an der Färbung bekannt sein sollte.

Bei zu diesem Zweck angestellten Versuchen mußten natürlich allgemein als Rohmaterialien schwefelfreie Präparate verwendet werden. Insbesondere wurde als Kohle Rohrzuckerkohle benutzt. Als Sand wurde Hohenbocker Sand verwendet, dessen Eisengehalt unter 0,011% Fe_2O_3 liegt, so daß färberische Einflüsse von dieser Stelle nicht zu erwarten sind. Die Abwesenheit von Schwefel wurde in sämtlichen Materialien durch analytische Untersuchung festgestellt. Die Kohle wurde dem Gemenge in feingepulvertem Zustande beigewogen. Aus dem Gemenge wurden Pastillen gepreßt, die durch Quarzrohre direkt in den Tiegel eingelegt wurden, der auf Schmelztemperatur gehalten wurde. Geschmolzen wurde im Platinwiderstandsofen, so daß eine einwandfreie Atmosphäre gewährleistet war. Leider mußten Porzellantiegel benutzt werden, da sich herausstellte, daß Platintiegel durch die anwesende Kohle durchgefressen wurden. Geschmolzen wurden die Gläser bei rd. 1400° C bis 1420° C.

Als Grundglas wählten wir zunächst ein Glas, das im Betrieb unter Zusatz von Sulfat und Kohle einen sehr schönen braunen Ton ergab; die Voraussetzungen zur Farbentwicklung schienen damit gegeben. Die Zusammensetzung des Glases ist folgende:

SiO_2 73,60%, Na_2O 14,62%, K_2O 1,45%, CaO 5,93%, BaO 4,40%.

Dem Gemenge dieses Glases wurden wechselnde Mengen (2,5, 5, 0,4, 0,9, 1%) Kohle zugesetzt; trotzdem war eine Anfärbung nicht feststellbar.

Eine Anfärbung war Springer (31) gelungen an einem Glas der Zusammensetzung SiO_2 67,00%, Na_2O 11,75%, K_2O 13,75%, CaO 7,50%.

Dieses Glas wurde nachgeschmolzen unter genauer Kontrolle der Versuchsbedingungen. Es ergab sich eine sehr schwache Gelbfärbung, die noch am intensivsten war bei einem Zusatz von 0,4% Kohle. Steigender Zusatz von Kohle zeigte eine Abnahme der Farbintensität. Daß nur Kohle als Färbemittel in Frage kam, zeigte eine Schmelze desselben Glases ohne Farbstoff, wobei ein farbloses Glas erzielt wurde.

Versuche an Gläsern von Bork (35) von der Zusammensetzung SiO_2 73%, Na_2O 13%, CaO 14% und SiO_2 67%, Na_2O 23%, CaO 10% ergaben im Falle des ersten Glases keine Anfärbung. Im zweiten Fall dagegen erhielten wir

im Gegensatz zur Literaturangabe eine deutliche, wenn auch schwache Anfärbung. Daß Bork keine Färbung erzielte, möchten wir darauf zurückführen, daß er den Farbstoff nicht dem Gemenge, sondern Scherben zusetzte; hierbei ist, wie auch Springer (33) bemerkt, mit einem starken Ausbrennen der Kohle zu rechnen.

Im Gesamtergebnis ergibt sich also in zwei Fällen eine schwache Anfärbbarkeit, in zwei Fällen dagegen nicht. Die angefärbten Gläser sind die ungleich weicheren; sie haben einen Alkaligehalt von 25,23% und 23% Gesamtalkali gegenüber den nicht angefärbten, deren Gehalt sich auf 13% und 15,86% beläuft. Die Anfärbbarkeit ist also, wie auch Springer (31) vermutet, nur an weichen Gläsern möglich, und die erzielten Färbungen sind so schwach, daß sie von keiner praktischen Bedeutung sind. Für die Praxis bleibt die Färbung durch Sulfide das Gegebene.

II. Schwefelgelbläser.

Die Untersuchung über die Kohlelsgelbfärbung hatte ergeben, daß wohl eine geringe Anfärbung möglich ist, die aber praktisch wegen ihrer schweren Reproduzierbarkeit und wegen ihrer schwachen Intensität keine Bedeutung hat. Die eigentlichen Gelbfärbungen, deren Nuance bis nach tiefdunkelbraun hinspielt, werden durchweg durch Einführung von Schwefel erzeugt.

a) Theorie und Färbung.

1. Schrifttum.

Weitaus die meisten Bearbeiter der Frage der Schwefelgelbläser sind der Ansicht, daß Alkalisulfid, als solches im Glase in wahrer Lösung vorhanden, diesem die gelbe Farbe erteilt. Daß eine Reduktion von Sulfaten stattfindet, die zur Gelbfärbung führt, zeigt Pelouze (36), indem er sulfathaltige Handelsgläser, die außer Sulfat keine leicht reduzierbaren Substanzen enthalten, mit Kohle, Silizium, Schwefel, Bor, Phosphor und Aluminium als Zusatz schmilzt. Er bekommt bei allen Zusätzen dieselbe gelbe Farbe des Glases. Auch Wasserstoff, über das Glas im rotglühenden Zustand geleitet, hat dieselbe Wirkung.

Die Beteiligung des Schwefels in Sulfidform ist also eindeutig geklärt. Anders steht es mit dem Metall, das, an Schwefel gebunden, die gelbe bis braune Farbe im Glase erzeugt. Der Ansicht, daß Natriumsulfid als solches schon gelbfärbend wirken soll [(36) bis (39)], steht die Auffassung gegenüber, daß allein das Eisensulfid, dessen färberische Wirkung von den Farbnuancen Gelb bis Braun neben Natriumsulfid ohne weiteres allseits anerkannt ist [(34) (37) (38)], als Farbträger auftritt (35).

Springer (33) kommt bei experimentellen Untersuchungen mit geringem Eisensulfidgehalt als Schmelzzusatz zur Ansicht, daß Eisensulfid nicht das allein Färbende ist.

2. Untersuchung über den Farbkörper.

Eine Klärung hierüber könnte u. E. nur in der Weise erfolgen, daß man völlig eisenfreie Gläser mit Sulfat und Kohle unter saubersten Bedingungen erschmilzt.

Wir erschmolzen in Anlehnung an frühere Arbeiten ein Glas der Zusammensetzung SiO_2 82%, Na_2O 18% mit einem Zusatz von 0,9% Sulfat und 0,45% Kohle einerseits, 1,8% Sulfat und 0,9% Kohle andererseits. (Die Prozente sind auf das Gemenge bezogen.) Die zu den Schmelzen verwandte Kieselsäure war aus Wasserglas gefällt; sie enthielt 0,0000% Fe_2O_3 . Auch die übrigen zur Schmelze verwandten Materialien (Reagenzien zur Analyse) waren eisenfrei, ebenso die als Kohle verwandte Zuckerkohle. Geschmolzen wurde natürlich im Platintiegel und Platinwiderstandssofen.

Beide Gläser fielen völlig farblos aus. Entsprechende Schmelzen (mit gleichem Sulfat- und Kohlegehalt) mit 0,001% und 0,004% FeO ergaben dagegen schon braune Töne. Bei 0,0006% Fe_2O_3 wurden ganz schwach gelbe Töne erhalten. Man sieht also, daß schon sehr geringe Mengen Eisen zur Anfärbung ausreichen. Aus diesen Versuchen geht hervor, daß Natriumsulfid keine färbende Wirkung ausübt.

Dieser Befund legt die Vermutung nahe, daß Eisensulfid der allein färbende Bestandteil ist, und daß in den braunen, durch Selenid gefärbten Gläsern auch das Eisen die Rolle des färbenden Metallbestandteils spielt. Wie Schmelzen an einem Grundglas der obigen Zusammensetzung bei Anwendung von Kieselsäure mit einem Gehalt an Fe_2O_3 unter 0,0001% und eisenfreien Zusätzen an Selen und Kohle (SeO_2 1,0%, Kohle 1,0%, und SeO_2 0,33%, Kohle 0,5%) zeigten, ist das nicht der Fall. Diese eisenfreien Gläser ergeben Farbtöne in derselben Stärke wie die eisenhaltigen. Von einer Ausschließlichkeit der färberischen Wirkung des Eisens in Form von Eisenselenid kann nicht die Rede sein. Hier wirkt schon das Natriumsalz färbend.

b) Praktische Ausführung der Anfärbung.

1. Schrifttum.

Die Art, in welcher der Schwefel ins Glas eingeführt werden soll, kann reichlich abgeändert werden. Auf alle Fälle gelten die von Eckert und Zschacke (34) aufgestellten Regeln, wonach es unvorteilhaft ist, den Schwefel in einer Form einzuführen, in welcher er leicht oxydabel ist, also in elementarer Form. Das ist besonders dann zu beachten, wenn Wert gelegt wird auf einigermassen nachprüfbareren Gehalt an Schwefel.

Das einfachste Verfahren zur Erzeugung von Sulfidgläsern ist die Einführung des Schwefels in Form von Sulfat (z. B. Natriumsulfat, Ferrosulfat, Cadmiumsulfat) und die Reduktion durch verschiedene Mengen Reduktionsmittel, wobei die Art der Reduktionsmittel auch noch stark geändert werden kann [(36) bis (39)]. Reduzierende Atmosphäre beim Schmelzen von Schwefelgläsern wird von allen Autoren vorgeschlagen. Führt man den Schwefel in elementarer Form ein [(39) (40)], so ist eine reduzierende Atmosphäre unbedingt erforderlich.

Es empfiehlt sich in diesem Falle, wie auch im Falle der Einführung des Schwefels als Sulfid, die Schwefelverbindung erst zur geschmolzenen Glasmasse hinzuzufügen, um Verluste durch Verflüchtigung oder Oxydation während der langen Schmelzdauer zu vermeiden (39).

Die im Falle einer Einführung in Form von Sulfat notwendigen Reduktionsmittel können mannigfacher Art sein. Pelouze (36) hat die Anwendung von Kohle, Silizium, Schwefel selbst, Bor, Phosphor und Aluminium mit Erfolg durchgeführt; auch mit Wasserstoff bei erhöhter Temperatur (Rotglut) kam er zum Ziel. Gasförmige Reduktionsmittel, wie Azetylen, Schwefelwasserstoff, feste, wie Zinn und Zinnchlorür, werden von Eckert und Zschacke (34) sogar zum Gebrauch in der Praxis vorgeschlagen. Die Anwendung von Schwefelwasserstoff und elementarem Schwefel als Reduktionsmittel (36) hat eine Anreicherung mit Schwefel, also Farbvertiefung, zur Folge. Fein verteilte metallische Reduktionsmittel, z. B. Magnesium, Aluminium, Zink, wirken besonders nachhaltig [(34) (41)].

Wie aus dem angezogenen Schrifttum hervorgeht, ist die Technik der Anfärbung ziemlich vielseitig. Quantitative Daten über die Beziehung zwischen Menge des Anfärbemittels und der Farbe liegen dagegen kaum vor. Es erschien uns daher zweckmäßig, die Kenntnisse in dieser Richtung zu vertiefen.

2. Zusammenhang der Färbung mit den Farbstoffbestandteilen.

In Anlehnung an die im Großbetrieb meist gebräuchliche Anfärbung führten wir bei allen folgenden Versuchen den Schwefel in Form von Natriumsulfat ein, als Reduktionsmittel verwendeten wir Kohle. Da unsere früher beschriebenen Versuche ergeben hatten, daß außer Schwefel zur Anfärbung auch Eisen notwendig ist, mußte außer dem Sulfat- auch der Eisen-Gehalt geändert werden.

Als Grundglas diente das bereits genannte Zweistoffsystem von der Zusammensetzung SiO_2 82%, Na_2O 18%, und zwar um den Zusammenhang mit den bereits beschriebenen eisenfreien Schmelzen zu gewährleisten. Wir versuchten, in dieses Glas verschiedene Mengen Eisen und Schwefel hineinzubringen, indem wir sehr verschiedene Mengen an Sulfat, Zuckerkohle und Eisenoxalat einführten. Die Gesichtspunkte, nach denen variiert wurde, werden weiter unten besprochen, da dieselben Schmelzen noch späteren Ausführungen über die Flüchtigkeit der Farbzusätze dienen. Da die Färbung der Gelbgläser ausschließlich auf dem Eisen- und dem Schwefelgehalt der Gläser beruht, stellten wir die Eisen- und die Schwefelgehalte sämtlicher Gläser analytisch fest und setzten sie in Beziehung mit den spektralphotometrisch ermittelten Farbwerten.

Als Schmelzrohstoffe dienten Hohenbocker Glas-sand (mit im Durchschnitt 0,012% Fe_2O_3), dessen Eisen-

gehalt zur Erzielung besonders eisenarmer Gläser durch mehrtägiges Kochen mit konzentrierter Salzsäure auf einige tausendstel Prozent herabgedrückt wurde, außerdem chemisch reines Natriumcarbonat von Kahlbaum. Eisen wurde in Form eines Oxalats, $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, die Kohle in Form von chemisch reiner Zuckerkohle angewendet. Der Schwefelüberträger war wasserfreies Natriumsulfat, chemisch rein. Die Gemenge, die im Mengenverhältnis von 50 g bis 60 g eingeschmolzen wurden, wurden sorgfältig im Mörser gemischt und direkt durch Quarzrohre in den Tiegel eingeführt. Geschmolzen wurde im Platinwiderstandsofen, und zwar wurde für die kohleärmeren Gläser ein Platintiegel verwandt, während die kohlereichen in den Porzellantiegel erschmolzen werden mußten. Da aber der Eisengehalt aller Gläser analytisch bestimmt wurde, spielt der Unterschied im Tiegel wohl keine Rolle. Die Dauer des Einlegens wurde ebenso einheitlich gehalten wie die Schmelztemperatur (1400° C) und -zeit (3½ h), wobei sich allerdings bei letzterer kleine Unterschiede wegen der teilweise unterschiedlichen Läuterung der Gläser nicht vermeiden ließen. Das fertiggeschmolzene Glas wurde auf eine vorgewärmte Eisenplatte zu kleinen Plättchen ausgossen und dann zur Entspannung in einem auf 450° C bis 500° C gehaltenen elektrischen Ofen einem Abkühlungsprozeß unterworfen, der sich über 2 bis 3 Stunden erstreckte.

Es war damit zu rechnen, daß das Grundglas innerhalb gewisser Grenzen, die durch das geringfügige Verdampfen einzelner Bestandteile gezogen sind, der erwarteten Zusammensetzung entsprechen würde; aus diesem Grunde unterblieb die analytische Kontrolle der Grundglaszusammensetzung. Eisen- und Schwefelgehalt mußten bestimmt werden. Der Schwefel konnte sich, außer in sulfidischer, noch in oxydischer Form gelöst haben; allerdings wirkt er färbend nur in der Stufe des Sulfids. Die analytische Bestimmung konnte sich deshalb auf diese Stufe beschränken. Als durchaus brauchbar wurde die von Heinrichs (42) angegebene jodometrische Bestimmung benutzt, die Schwefelmengen in einer Größenordnung von 0,032 mg zu erfassen erlaubt. Der Eisengehalt wurde kolorimetrisch gemessen nach einem Verfahren, welches bei den angetroffenen Konzentrationen ohne weiteres brauchbar war, daneben aber noch Eisen in einer Menge von 0,001 mg FeO quantitativ festlegen ließ. Der Gehalt an Eisen wird in der Oxydulstufe angegeben, da reduzierend geschmolzen wurde und eine Bindung mit dem Schwefel doch nur in der zweiwertigen Stufe in Frage kommt; der Gehalt an Sulfid wird in Prozent Schwefel gegeben.

Zur Messung ihrer Durchlässigkeiten wurden die Gläser planparallel auf 0,9 mm \varnothing geschliffen. Es ergaben sich Dickenunterschiede im Höchstfall von 0,05 mm, die nicht berücksichtigt wurden. Die Bestimmung erfolgte am König-Martensschen Spektralphotometer für die Bereiche von 700 bis 460 m μ in Abständen von 10 zu 10 m μ . Für jeden Meßpunkt wurden drei Ablesungen vorgenommen und die Werte gemittelt. Bild 18 gibt ein Beispiel für eine derartige Durchlässigkeitskurve.

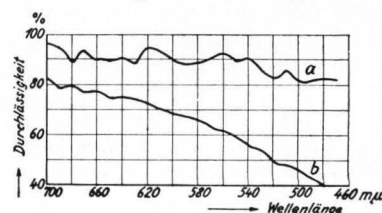


Bild 18.

Durchlässigkeit eines Glases.

- a) mit 0,0048 % FeO und 0,041 % S,
- b) mit 0,0266 % FeO und 0,145 % S.

Um nicht alle Kurven aufführen zu müssen, und da es ja nur darauf ankommt, den Charakter der Kurven zu erfassen und den analytisch ermittelten Eisen- und Schwefelwerten gegenüberzustellen, kennzeichneten wir jede Kurve durch zwei Zahlen. Als solche wurde erstens eingeführt das Verhältnis der Durchlässigkeit im gelben Teil des Spektrums zur mittleren Gesamtdurchlässigkeit. Zur Beurteilung des gelben Teiles

des Spektrums wurde der Durchschnittswert der Durchlässigkeiten von 700 m μ bis 580 m μ gebildet; als Mittelwert der Gesamtdurchlässigkeit galt der durchschnittliche Wert der Durchlässigkeiten von 700 m μ bis 480 m μ . Die Verhältniszahlen, die auf diese Weise gewonnen wurden, gaben keine Auskunft über die Größenordnung der Durchlässigkeiten an sich. Um auch hierüber ein Bild zu erhalten, wurden zweitens die gewonnenen Verhältniszahlen jeweils noch einmal mit dem Durchschnittswert der Durchlässigkeiten zwischen 700 m μ bis 580 m μ multipliziert. Die Bilder 19 und 20 zeigen die so definierten Werte in Abhängigkeit

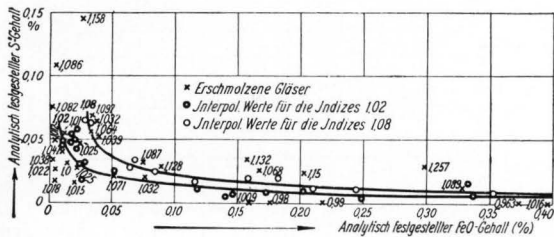


Bild 19. Verhältnis der Durchlässigkeiten im Gelben (700 bis 580 m μ) und im Gesamten (700 bis 480 m μ) in Abhängigkeit vom FeO- und S''-Gehalt.

Die Indizes geben die Werte für das Verhältnis $\frac{\text{Gelbdurchläss.}}{\text{Gesamtdurchläss.}}$ für die definierten Gläser an. — Ein weiteres erschmolzenes Glas ergab 0,035% FeO; 0,255% S''; Index 1,651.

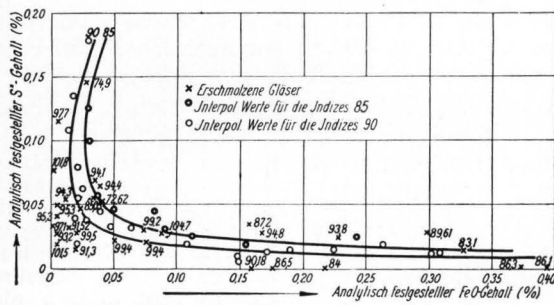


Bild 20. Produkt aus dem Verhältnis $\frac{\text{Gelbdurchläss.}}{\text{Gesamtdurchläss.}}$ und dem Betrag der Gelbdurchlässigkeit in Abhängigkeit vom FeO- und S''-Gehalt.

Die Indizes geben die Werte des Verhältnisses $\frac{\text{Gelbdurchläss.}}{\text{Gesamtdurchläss.}} \times \text{Gelbdurchläss.}$ für die definierten Gläser an. — Ein weiteres erschmolzenes Glas ergab 0,035% FeO; 0,255% S''; Index 125,8.

von den analytisch gefundenen Gehalten an Eisenoxydul und Schwefel. Punkte gleicher Durchlässigkeitswerte werden verbunden und ergeben dann Kurven, die alle Gläser mit Durchlässigkeiten gleichen Charakters umfassen.

Bild 19 zeigt, daß das Verhältnis $\frac{\text{Gelbdurchlässigkeit}}{\text{mittlere Gesamtdurchlässigkeit}}$

wie zu erwarten, mit wachsendem FeO- und S''-Gehalt steigt. Die Kurven gleicher Verhältnisse laufen, ausgehend von einem Scheitel, der nahezu symmetrisch zu beiden Koordinatenachsen angeordnet ist, nach beiden Achsen, indem sie sich immer mehr den Achsen nähern. Aus dem entsprechenden Bilde 20 und der Tatsache, daß eisen- und schwefelfreie Gläser ungefärbt sind, ergeben sich die in Tafel 15 dargestellten Zusammenhänge.

In der Praxis empfiehlt es sich, derartige Eisen- und Schwefelgehalte zur Erzielung einer bestimmten Färbung zu wählen, daß die Färbung gegen Eisen- und Schwefelge-

Tafel 15. Zusammenhang der Färbung mit den Gehalten an Eisen und Schwefel.

Gehalt	Empfindlichkeit der Färbung gegen Erhöhung	
	des Eisengehaltes	der Schwefelkonzentration
Wenig Schwefel, wenig Eisen	Verhältnismäßig unempfindlich	desgl.
Wenig Schwefel, viel Eisen	Sehr unempfindlich	Sehr empfindlich
Viel Schwefel, wenig Eisen	Sehr empfindlich	Unempfindlich
Viel Schwefel, viel Eisen	Unempfindlich	Unempfindlich

haltsänderungen möglichst unempfindlich ist. Am besten erreicht man das, wenn man vom Koordinatenanfangspunkt etwa in Richtung der Achse der hyperbelähnlichen Kurven vorgeht. Man kommt hier beispielsweise zu den technisch häufig vorhandenen Gläsern mit rd. 0,03% FeO (entsprechend rd. 0,067% Fe₂O₃, wie es in normalen Hohlgläsern vorkommt) und rd. 0,05% Sulfidschwefel.

Bild 20 zeigt außer den bereits erörterten Gesetzmäßigkeiten die bekannte Tatsache, daß die Durchlässigkeit selbst mit steigendem Farbzusatz geringere Werte annimmt, und zwar in einem derartigen Maße, daß die Abnahme der absoluten Durchlässigkeit die Tendenz der Verschiebung der Färbung nach Gelb übersteigt (Bild 19).

c) Beziehung zwischen der im Glase verbleibenden Menge Sulfid-Schwefel und der Zusatzmenge bei Einführung des Schwefels durch Natriumsulfat mit Kohle.

Von den zur Färbung nötigen Bestandteilen ist das Eisen in der hier vorliegenden Form als praktisch nicht flüchtig anzusehen. Die Hauptschwierigkeit bei der Erzeugung der Schwefelgelbgläser liegt in der Flüchtigkeit des Schwefels. Als gebräuchlichster Schwefelüberträger dient bekanntlich das wasserfreie Natriumsulfat, aus welchem durch Reduktion mit Kohle das Sulfid an Ort und Stelle erzeugt wird. Die theoretisch berechnete erforderliche Menge Kohle beträgt auf ein Teil Sulfat 0,169 Teile Kohle. Damit eine Wirksamkeit der Kohle im Glasfluß gewährleistet ist, muß diese aber in einem Ueberschuß von 250% bis 300% vorhanden sein (37), was einem Gewichtsverhältnis Sulfat : Kohle von 1 : 0,5 entspricht. Um nun zu einem Urteil über die Verluste an Schwefel zu kommen, benutzen wir die im vorigen Abschnitt beschriebenen Gläser, für die ja alle in Frage kommenden Werte, nämlich Eisen-, Sulfat- und Kohlezusatz einerseits, andererseits Schwefel- und Eisengehalt analytisch bekannt waren. Da das Eisen bei der Färbung wesentlich beteiligt ist, vermuteten wir eine gewisse Bindekraft für Sulfidschwefel. Wie die aus den genannten Schmelzen genommene Tafel 16 zeigt, scheint aber eine solche Wirkung nicht vorzuliegen.

Tafel 16. Abhängigkeit der Sulfidionen-Konzentration vom Eisengehalt.
(Gleiche Zusatzmenge Sulfat und Kohle.)

Synthese		Analyse	
Na ₂ SO ₄ (%)	Kohle (%)	FeO (%)	S'' (%)
0,3	0,2	0,001	0,0338
0,3	0,2	0,1571	0,033
0,3	0,2	0,2051	0,0238
0,2	0,2	0,0038	0,0275
0,2	0,2	0,0762	0,0206
0,2	0,2	0,167	0,0273

Obwohl der Eisengehalt von einigen Tausendstel Prozent bis über 1/10 Prozent variiert wird, ergibt sich in beiden Versuchsreihen kein Einfluß des Eisenoxyds auf den Schwefelgehalt.

Auf Grund dieses Befundes konnten ohne Rücksicht auf den Eisengehalt alle vorhandenen Schmelzen herangezogen werden, um die Abhängigkeit des Schwefelgehaltes von den übrigen Bestandteilen, nämlich Sulfat und Kohle, zu erfassen. Bild 21 zeigt das Ergebnis. Die in das

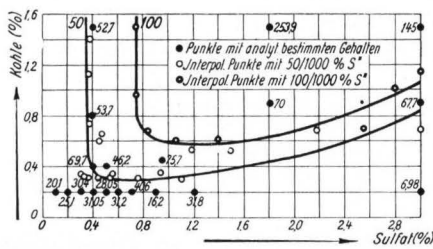


Bild 21. Abhängigkeit der Sulfidschwefel-Konzentration von Sulfat- und Kohlezusatz.
Die Indizes geben den Gehalt an S'' in 1/1000% an.

Bild 21 eingezeichneten Kurven geben Gläser gleichen Sulfidgehaltes an; diese Kurven sind auf Grund der eingezeichneten Meßpunkte konstruiert. Aus der Abbildung geht hervor:

Bei einseitiger Erhöhung des Kohlegehaltes und festliegendem Sulfatgehalt steigt der Sulfidgehalt zunächst und erreicht bald einen bestimmten Höchstbetrag an Schwefel. Bei Steigerung des Sulfatzusatzes und festliegendem Kohlezusatz steigt der Schwefelgehalt anfänglich ziemlich stark und fällt dann etwas ab.

Tafel 17. Abhängigkeit der Sulfidionen-Konzentration vom Kohlezusatz bei konstanten Sulfatzusätzen.

Synthese		Analyse
Na ₂ SO ₄ (%)	Kohle (%)	S'' (%)
0,4	0,2	0,0493
0,4	0,4	0,0647
0,4	0,8	0,0537
0,4	1,5	0,0527
1,8	0,9	0,0556
1,8	1,5	0,2538
3,0	0,2	0,0069
3,0	0,9	0,0677
3,0	1,5	0,145

Zur näheren Erläuterung der gefundenen Gesetzmäßigkeit werden in Tafel 17 einige Zahlen für konstante Sulfatzusätze und variierte Kohlezusätze gegeben.

Tafel 17 und Bild 21 zeigen, daß man auch bei den günstigsten Kohlezusätzen bei weitem nicht allen Sulfatschwefel ins Glas einführt; es ergibt sich im günstigsten Falle*) eine Ausbeute von 75% des theoretisch zu erwartenden Sulfidgehaltes.

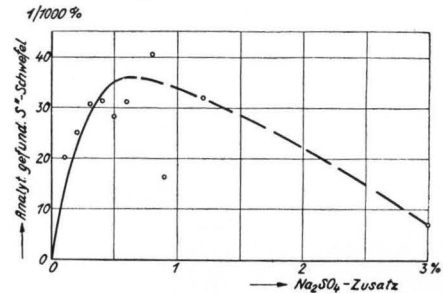


Bild 22. Abhängigkeit der Sulfidionen-Konzentration vom Sulfatzusatz bei konstantem Kohlezusatz von 0,2%.

Ueber den Einfluß des Sulfatzusatzes bei konstantem Kohlezusatz gibt Bild 22 (neben Bild 21) einen Ueberblick. Man sieht den starken Anstieg des Sulfidschwefelgehaltes bei den Anfangszusätzen von Sulfat; von rd. 0,7% Sulfatzusatz ab steigt die Kurve nicht weiter, sie scheint im Gegenteil stark zu fallen. Der Grund hierfür dürfte sein, daß bei einem wesentlichen Ueberschuß an Sulfat dessen dadurch bedingter Sauerstoff (37) in der Schmelze etwa gebildeter Sulfidschwefel oxydiert und damit verflüchtigt.

Für die Praxis ergibt sich wohl in der Hauptsache eine Folgerung: Am unabhängigsten hinsichtlich ihres Sulfidgehaltes sind gegenüber Aenderungen der Farbzusätze die Scheitelpunkte der in Bild 21 gezeichneten Kurven. Man wird sich also zur Erzielung bestimmter Schwefelmengen zweckmäßig vom Koordinatenanfangspunkt in Richtung der Scheitelpunkte bewegen und die dadurch gekennzeichneten Farbzusätze wählen.

Die vorliegende Arbeit wurde im Glastechnischen Laboratorium der Osram G. m. b. H., Komanditgesellschaft, Zweigniederlassung Weißwasser O.-L., ausgeführt.

Den Osram-Werken möchte ich an dieser Stelle für die großzügige Bereitstellung von Mitteln und Untersuchungsmaterial meinen Dank sagen.

Es sei mir gestattet, Herrn Dr. M. Thomas, dem Leiter der Glastechnischen Laboratorien der Osram G. m. b. H., sowie Herrn Dr. R. Schmidt für ihre große Unterstützung und wertvollen Hinweise bei Ausführung der Arbeit meinen besonderen Dank auszusprechen.

*) Dieser Fall liegt bei einem Zusatz von 0,4% Sulfat und 0,4% Kohle der Tafel 17, wobei von 0,4 Teilen Sulfat 0,0647 Teile Sulfid erzeugt werden. Theoretisch wären zu erwarten 0,0902 Teile Sulfidschwefel; es gehen also rd. 25% verloren.

Schrifttum.

- (26) Kirkpatrick, F. A., u. Roberts, G. G.: „Production of selenium red glass“. J. Amer. ceram. Soc., 2 (1919), S. 895—904.
- (27) Silverman, A.: „Colloids in glass“. J. Amer. ceram. Soc., 7 (1924), S. 795—802.
- (28) Silverman, A.: „Similarity of vitreous and aqueous solution“. J. ind. engg. Chem., 9 (1917), S. 33.
- (29) Rooksby, H. P.: „The colour of selenium ruby glasses“. J. Soc. Glass Technol., 16 (1932), S. 171 bis 179.
- (30) Heinrichs, H., u. Becker, A.: „Studien über die Herstellung sulfidisch gefärbter Gläser“. Sprechsaal Keramik usw., 61 (1928), S. 411 ff. [Ref. Glastechn. Ber., 7 (1929/30), S. 202.] — Heinrichs, H.: „Glasfärbung durch Metallsulfide“. Glastechn. Ber., 6 (1928/29), S. 51—54.
- (31) Springer, L.: „Anfärbung durch Kohlenstoff“. Sprechsaal Keramik usw., 52 (1919), S. 89.
- (32) Fedotjeff, P. P., u. Lebedeff, A.: „Absorptionsspektra von gefärbten Gläsern“. Z. anorg. allg. Chem., 134 (1924), S. 87. [Ref. Glastechn. Ber., 4 (1926/27), S. 75.]
- (33) Springer, L.: „Ueber Kohle- und Schwefelgelb- sowie Quecksilbergelber Gläser“. Sprechsaal Keramik usw., 64 (1931), S. 810—813. [Ref. Glastechn. Ber., 10 (1932), S. 563.]
- (34) Eckert, F., u. Zschacke, H. F.: „Sulfidische Braunfärbung von Gläsern“. Keram. Rdsch., 36 (1928), S. 203—206. [Ref. Glastechn. Ber., 7 (1929/30), S. 525.]
- (35) Bork, A.: „Färbung des Glases durch Kohle und Sulfide“. Glastechn. Ber., 8 (1930), S. 275 bis 279.
- (36) Pelouze, J.: „Einwirkung von Metalloiden auf Glas“. Compt. rend. Acad. Sci., 60 (1865), S. 985.
- (37) Rauter, G.: „Reduktions- und Oxydationsvorgänge im Glas“. Z. angew. Chem., 15 (1902), S. 7—8.
- (38) Zsigmondy, R.: „Die Löslichkeit der Sulfide im Glas“. Dingl. Polytechn. J., 273 (1889), S. 29.
- (39) Grieshammer, E.: „Ueber die Löslichkeit von Metallsulfiden im Glas“. Sprechsaal Keramik usw., 43 (1910), S. 153 ff.
- (40) Schwarz, H.: „Glasstudien“. Verhandlg. Verein Beförd. Gewerbefleiß., 66 (1887), S. 90—246.
- (41) Heinrichs, H., u. Becker, C.: „Studien über die Herstellung sulfidisch gefärbter Gläser“. Sprechsaal Keramik usw., 61 (1928), S. 411—414. [Ref. Glastechn. Ber., 7 (1929/30), S. 202.]
- (42) Heinrichs, H.: „Die Bestimmung sulfidisch gebundenen Schwefels in Gläsern“. Z. anorg. allg. Chem., 166 (1927), S. 299—305. [Ref. Glastechn. Ber., 5 (1927/28), S. 614.]

Aussprache.

Im Anschluß an den Vortrag des Herrn Weckerle gab Herr A. Dietzel, Karlsruhe, auszugweise den Inhalt der folgenden Untersuchungen wieder:

DK 546.23 : 666.1.031.14

Ueber das Verhalten des Selens im Glase.

Von Wolfgang Höfler.

(Mitteilung aus dem Silikat-Hüttenlaboratorium der Technischen Hochschule Karlsruhe.)

Diese Arbeit wird demnächst vollständig veröffentlicht werden. (7405)

DK 666.17 : 620.193.42

Ueber einen eigentümlichen Angriff auf chemisches Geräteglas durch verdünntes wässriges Ammoniak.

Von Dr. phil., Dr.-Ing. e. h. Franz Hundeshagen, Stuttgart.
(Eingegangen 12. September 1932.)

Als ein Beitrag zu dem Thema „fehlerhafte Gläser“¹⁾ seien, aus früherer Laboratoriumspraxis, folgende Beobachtungen mitgeteilt:

Eine Spritzflasche üblicher Größe aus gewöhnlichem Geräteglas, mit eingeschliffenem Rohrstück, hatte infolge einer Betriebsstockung mit einem Rest von etwa 100 cm³ 2½-prozentigen wässrigen Ammoniaks mehrere Monate unbeutzt im Schrank gestanden.

Als sie wieder in Gebrauch genommen werden sollte, zeigte sich der mit der Flüssigkeit in Berührung gewesene Glasteil mit einem feinen weißlichen, gegen den Rand hin runzeligen Häutchen bedeckt, auf dem farblose Kriställchen und, besonders auf der Bodenfläche, schwärzliche, punktförmige, festhaftende Körnchen in großer Anzahl saßen. Mit ähnlichen Bildungen war auch das eintauchende Ende des Glasrohres besetzt.

Die ammoniakalische Flüssigkeit enthielt jetzt das Ammonium zum großen Teil in karbonatischer Form, außerdem sehr deutliche Mengen

von Alkali, namentlich Natron. Nach ihrem Abgießen ergab die chemische und mikroskopische Untersuchung der entstandenen Abscheidungen, daß das weißliche Häutchen wesentlich aus einer schwach hydratischen, amorphen Form der Kieselsäure bestand, die farblosen Kriställchen wohl ausgebildete Rhomboeder von Calcit waren, während die schwärzlichen Körner sich als gerundete Zapfen von rd. 0,3 mm Höhe und 0,15 mm Dicke, vereinzelt und in Gruppen, darstellten und aus kurzen, runden Säulchen von klarem Calcit bestanden, die jeweils auf einem braunschwarzen Sockel von Mangansuperoxyd ruhten, etwa wie es Bild 1 in rd. 50-facher Vergrößerung veranschaulicht.



Bild 1. Die ausgeschiedenen Körner.
(Vergrößerung etwa 50-fach.)

Das, wie sich nun herausstellte, recht mangelhafte, namentlich übermäßig alkalische,

¹⁾ Vgl. F. Hundeshagen: „Studien über fehlerhafte Gläser“. Glastechn. Ber., 8 (1930), H. 9, S. 530 ff.; 9 (1931), H. 1, S. 35 ff.