

Strömungen zum Läuerraum. Im wesentlichen gelangt nur der Ersatz für das ausgearbeitete Glas in die Läuterwanne. In der Läuterwanne ist lediglich der Boden isoliert, und daher bilden sich hier kräftige Querströmungen aus. Durch einen vertieften Durchlaß, der stark abkühlend wirkt, fließt das Glas dann in den Abkühlungsraum mit geringer Badtiefe. Die Wanne nach Mulholland wurde von der Hartford Empire Comp. zunächst in einer Größe mit etwa 18 m² beheizter Herdfläche ausgeführt. Bei einer Tagesleistung bis zu 40 t wurden derart zufriedenstellende Ergebnisse erzielt, daß man den Bau einer größeren Wanne vorsah.

Diese Auswertung planmäßiger Forschung und praktischer Erfahrung zeigt, daß in Anlehnung an die gebräuchlichen Bauweisen sehr wohl neue Wannformen mit besseren betrieblichen Eigenschaften entwickelt werden können, ohne daß man den Arbeitsgang dabei wesentlich ändert.

Zusammenfassung.

Der naturgesetzliche Zusammenhang zwischen Druckverteilung und Massenbewegung im Glasbad muß der Leitgedanke bei Deutung aller Strömungsuntersuchungen sein. Dieser Zusammenhang wird für die Verhältnisse in einräumigen Wann und in Durchlaßwannen erörtert. Daraus folgt, daß auch in der Arbeitswanne einfache Strömungsverhältnisse herrschen müssen. Diese Folgerung wurde durch Versuche bestätigt. Der Wert von Modellversuchen entzieht sich unserer Beurteilung, da die hierzu erforderlichen Eigenschaftswerte des Glases noch nicht bekannt sind. Als bisher reifstes Ergebnis strömungstechnischer Planung kann man die auf einen Entwurf von Fr. Siemens zurückführbare dreiräumige Wanne von Mulholland ansprechen.

Schrifttum.

- (1) W. König, „Glasströmungen in der Ziehwanneanlage“. Glastechn. Ber., **5** (1927), Nr. 9, S. 417—424.
- (2) G. Gehlhoff, W. Schneekloth u. M. Thomas, „Strömungen und Temperaturen in Glaswannen“. Glastechn. Ber., **9** (1931), Nr. 1, S. 22—29.
- (3) W. Schneekloth u. W. Spielvogel, „Verfahren zur Erforschung der Glasströmungen in Wannöfen“. Glastechn. Ber., **15** (1937), Nr. 1, S. 1—14.
- (4) C. Cone, „Heat transfer in glass tanks“. Ceram. Ind., **27** (1936), July, Nr. 1, S. 34—42. (Ref. Glastechn. Ber., **15** (1937), S. 38.)
- (5) F. W. Preston, „The behaviour and misbehaviour of glass in tanks“. Bull. Amer. cer. Soc., **15** (1936), Nr. 12, S. 409 bis 433. (Ref. Glastechn. Ber., **16** (1938), S. 399.)
- (6) G. Novák, „Ueber die Bestimmung der Strömungsmenge bei Fourcaultwannen“. Sprechsaal Keramik usw., **58** (1935), S. 228—231. (Ref. Glastechn. Ber., **13** (1935), S. 285.)
- (7) F. C. Flint und A. K. Lyle, „The flow of glass in tanks“. J. Amer. cer. Soc., **15** (1932), Nr. 8, S. 410—418. (Ref. Glastechn. Ber., **11** (1933), S. 337.)
- (8) E. Buckingham, „The use of models for studying the circulation in glass tanks“. J. Amer. cer. Soc., **20** (1937), Nr. 1, S. 1—10. (Ref. Glastechn. Ber., **16** (1938), S. 400.)
- (9) W. Schneekloth, „Gasbeheizung und Wärmeübergang in Glasschmelzwannen“. Glastechn. Ber., **13** (1935), Nr. 6, S. 185—195.
- (10) A. Schild, „Modellversuche über die Glasströmung in Wann und Theorie der thermischen Strömungen“. Fachauschlußbericht DGG Nr. 30 (1934), S. 122—131. (Vgl. dort auch die Schrifttums-Angaben S. 131—134.)
- (11) E. Aschkinass, „Ueber das Absorptionsspektrum des flüssigen Wassers“. Pogg. Ann., N. F., **55** (1895), S. 401 bis 431.
- (12) W. W. Coblenz, „Spectroradiometric investigation of the transmission of various substances II.“ Sci. Pap. Bur. Stand., 1921, Nr. 418, S. 267—276.
- (13) USA-Patent Nr. 447 228, V. Mulholland (Hartford Empire Co.). (12 914)

DK 620.193.2 : 666.112.3 : 537.742.7 (045)

Ueber die Einwirkung von Wasser auf Glas.

Von G. Haugaard, Kopenhagen.

(Mitteilung aus der Chemischen Abteilung des Carlsberg-Laboratoriums in Kopenhagen, Valby.)

(Eingegangen am 27. 3. 1939.)

Nachweis, daß in saurer wässriger Lösung der gesamte Natriumgehalt des Corning Glass 015 (und wahrscheinlich grundsätzlich auch der anderer Glassorten) gegen Wasserstoffionen ausgetauscht wird. — Calcium ist nur zu geringem Teil auswechselbar. — Kieselsäure geht nicht in Lösung. — Wasseraufnahme des Glases wird verfolgt.

Einige experimentelle Untersuchungen über Glaselektroden haben Ergebnisse gezeigt, die nicht nur über den Wirkungsmechanismus einer derartigen Elektrode, sondern auch über die Wasseraufnahme und Verwitterung des verwendeten Glases Aufschluß geben. Obwohl diese Untersuchungen besonderes Interesse in Verbindung mit dem Studium der Glaselektrode haben und das zur Herstellung der Elektrode verwendete Glas sich in der Zusammensetzung wesentlich von den gewöhnlichen Glassorten unterscheidet, kann man doch annehmen, daß sich diese Ergebnisse auf andere Glassorten übertragen lassen und daher eine gewisse allgemeine Bedeutung für das Studium der Wassereinwirkung auf Glas haben. Die Untersuchungen, über die im folgenden berichtet wird, sollen daher von diesem Gesichtspunkt aus betrachtet werden.

Es hat sich gezeigt, daß das Glas, welches sich am besten zur Herstellung von Glaselektroden eignet, einen hohen Natrium-Gehalt besitzt. Die Glassorte, welche am meisten für diesen Zweck Verwendung findet, ist das sogen. Corning Glass 015, welches folgende Zusammensetzung hat: 72% SiO₂, 22% Na₂O, 6% CaO.

D. A. MacInnes und Malcolm Dole¹⁾ fanden durch systematische Untersuchungen, daß dieses Glas sich am besten für Glaselektroden eignet. Der hohe Natriumgehalt hat in zweierlei Hinsicht eine Bedeutung; teils liefert er ein für Potentialmessungen genügend hohes Leitvermögen, ferner hat die Austauschbarkeit der Natriumionen des Glases gegen Wasserstoffionen unter der Einwirkung von Wasser für die Potentialbildung eine wesentliche Bedeutung²⁾.

Um den Austausch von Natriumionen gegen Wasserstoffionen zu verfolgen, wurde fein pulverisiertes Glas in 0,1N HCl aufgeschlemmt, nach 8 Tagen abfiltriert, mit destilliertem Wasser gewaschen, an der Luft getrocknet und analysiert. Zahlentafel 1 zeigt die Analysenergebnisse dieses Versuches.

¹⁾ D. A. MacInnes u. Malcolm Dole, J. Amer. chem. Soc., **52** (1930), S. 29; Ind. Engg. Chem., Anal. Edit., **1** (1929), S. 57. (Ref. Glastechn. Ber., **7** (1929/30), S. 337.)

²⁾ G. Haugaard, Nature, **140** (1937), S. 66.

³⁾ G. Haugaard, Compt. rend. Lab. Carlsberg, **22** (1938), S. 199.

Zahlentafel 1.
Analyse des Glaspulvers
(die analytischen Daten berechnet auf 100 g SiO₂):

unbehandeltes Glaspulver	Glaspulver 8 Tage in 0,1 n HCl aufgeschlemmt.
30,0 g Na ₂ O	25,0 g Na ₂ O
8,0 g CaO	7,8 g CaO
0,28 g Konstitutionswasser	1,08 g Wasser 1,62 g Konstitutionswasser

Die Zunahme im Konstitutionswasser (als Konstitutionswasser wird jenes Wasser bezeichnet, welches beim Erwärmen bis auf 400° abgegeben wird) ist ein Maß für die Anzahl Wasserstoffionen, welche von dem Glas aufgenommen werden. Diese Zunahme von 1,34 (1,62—0,28) entspricht einem Verlust von 4,63 g Na₂O. Der analytisch gefundene Wert beträgt 5,0 g.

Aus der Tafel geht hervor, daß ein beträchtlicher Teil des Natriumgehaltes gegen Wasserstoffionen ausgetauscht wird, während der Calciumgehalt nahezu unverändert bleibt. Um zu entscheiden, ob das gesamte Natrium gegen Wasserstoff austauschbar ist, wurde der Versuch unter abgeänderten Bedingungen wiederholt. Das Glaspulver wurde nicht wie im vorigen Versuch durch Zermahlen eines Glasrohres hergestellt, sondern es wurden Glaskugeln geblasen, welche so dünn waren, daß sie schon während des Ausblasens zersprangen. Auf diese Weise konnten hauchdünne Glashäute, die Interferenzfarben zeigten, gewonnen werden, aus denen ein feinkörniges Pulver für die Austauschversuche hergestellt wurde.

In einem einseitig geschlossenen Glasrohr, dessen zweites Ende in eine Spitze ausgezogen war, um das Zuschmelzen zu erleichtern, wurde eine gewogene Menge dieses Pulvers in einer gewogenen Menge 0,1 n HCl aufgeschlemmt. Dann wurde das Rohr zugeschmolzen und 66 Tage hindurch bei 60° aufbewahrt. Das Rohr wurde täglich mehrere Male umgeschwenkt. Um die Natriumabgabe des Glasrohres in Korrektur zu bringen, wurde ein entsprechendes Rohr, welches HCl ohne Glaspulver enthielt, als Kontrolle in dem Thermostaten angebracht. Nach 66 Tagen wurde der Versuch abgebrochen, die Lösungen titriert und das Glaspulver analysiert. Die Resultate werden in den Zahlentafeln 2 und 3 wiedergegeben.

Zahlentafel 2.

Glas	Säureinhalt der Lösungen		Differenz
	bei Versuchsbeginn	bei Versuchsende	
a	2,46 mg Äquiv.	0,94 mg Äquiv.	1,52 mg Äquiv.
b	2,50 mg Äquiv.	2,42 mg Äquiv.	0,08 mg Äquiv.
Die ausgetauschte Basenmenge:			1,44 mg Äquiv.

Glasrohr a enthält 0,2098 g Glaspulver in 24,6 g 0,1nHCl, Glasrohr b enthält nur 25,0 g 0,1nHCl. Beide Rohre werden 66 Tage hindurch in einem Thermostaten bei 60° aufbewahrt. — Nach Abschluß des Versuches wurden 0,04 mg Äquiv. Calcium in der Lösung gefunden. Bei Versuchsbeginn enthielten die 0,2098 g Glaspulver 1,47 mg Äquiv. Natrium und 0,44 mg Äquiv. Calcium. Das Gesamt-Natrium wurde ausgetauscht, während so gut wie kein Calcium in Lösung ging.

Zahlentafel 3.

(Analysenresultate berechnet auf 100 g SiO ₂)			
bei Versuchsbeginn		bei Versuchsende	
30,1 g Na ₂ O	= 0,97 g Äquiv.	2,35 g Na ₂ O	= 0,07 g Äquiv.
8,0 g CaO	= 0,29 g Äquiv.	6,03 g CaO	= 0,21 g Äquiv.
0,0 g Konstitutions-		10,05 g Konstitutions-	
wasser	= 0,00 g Äquiv.	wasser	= 1,17 g Äquiv.
	1,26 g Äquiv.		1,45 g Äquiv.

Aus Tafel 2 ersieht man, daß der Gesamtinhalt des Natriums auswechselbar ist, während nur eine unwesent-

liche Menge Calciumionen in Lösung geht. Es zeigte sich ferner, daß die Lösung keine Kieselsäure enthielt, so daß man annehmen kann, daß die Abgabe von Natrium der aufgenommenen Menge Wasserstoffionen äquivalent ist. Das Glas wirkt unter derartigen Verhältnissen als Permutit.

Tafel 3 gibt Analysenresultate des Glases vor und nach der Behandlung mit HCl an. Die Resultate sind auf 100 g SiO₂ berechnet. Die Analysen des Glaspulvers ergeben das gleiche Bild wie die Bestimmungen der Filtrate. Die gegenseitige Uebereinstimmung ist nicht sehr genau, besonders bei der Bestimmung des Konstitutionswassers. Selbst beim Trocknen über P₂O₅ läßt sich nicht das gesamte absorbierte Wasser entfernen und es dürfte der Wert, der für das Konstitutionswasser angegeben wird und dem Gewichtsverlust bei 400° entspricht, auch etwas absorbiertes Wasser enthalten.

Das Ergebnis dieser Untersuchungen ist folgendes: Wenn Corning Glass 015 mit einer sauren wässrigen Lösung in Verbindung gebracht wird, findet ein Austausch des gesamten Natriumgehaltes gegen Wasserstoffionen statt, während ein nur geringer Teil des Calciuminhaltes auswechselbar ist. Dieses Ergebnis dürfte sich in den Hauptzügen für alle Glassorten verallgemeinern lassen.

Um die Wasseraufnahme des Glases zu verfolgen, wurden 5 Wägegläschen über 5 verschiedene Schwefelsäure-Wasser-Gemische angebracht, deren Wasserdampfdruck zwischen 20,6 und 4,6 mm variierte. Nach einiger Zeit waren die Wägegläschen gewichtskonstant; die weitere Wasseraufnahme erfolgte sehr langsam. Die Wägegläschen der einzelnen Exsikkatoren wurden hierauf vertauscht und ein Gewichtsverlust oder eine Gewichtszunahme beobachtet, entsprechend der Aenderung des Wasserdampfdruckes in den einzelnen Exsikkatoren. Nach einigen Tagen war die Gewichtsänderung konstant. Die Wägegläschen wurden in die Anfangsexsikkatoren zurückgegeben, ein Gewichtsverlust dort, wo vorher eine Gewichtszunahme war — und umgekehrt —, beobachtet.

In Zahlentafel 4 sind die Resultate dieser Versuche angeführt. Die Gewichtsänderung und Aenderung des Wasserdampfdruckes stehen in recht guter Uebereinstimmung, die in gewissen Punkten allerdings besser sein könnte. Es sollte bei diesen Versuchen nur gezeigt werden, daß das vom Glas absorbierte Wasser keinen konstanten Wasserdampfdruck besitzt, eine Tatsache, die zu erwarten war.

Zahlentafel 4.

Aufnahme und Abgabe des Wassers eines Glaspulvers bei Aenderung des Wasserdampfdruckes.

A		B	
Aenderung des Wasserdampfdruckes Δp	Aenderung des Gewichtes pr. g Pulver Δg	Aenderung des Wasserdampfdruckes Δp	Aenderung des Gewichtes pr. g Pulver Δg
— 16,0 mm	— 0,00061	+ 16,0 mm	+ 0,00172
— 13,2 mm	— 0,00021	+ 13,2 mm	+ 0,00075
0,0 mm	— 0,00003	0,0 mm	+ 0,00006
+ 11,9 mm	+ 0,00239	— 11,9 mm	— 0,00137
+ 16,0 mm	+ 0,00132	— 16,0 mm	— 0,00106

Wenn eine Glaselektrode ein Jahr alt ist, beobachtet man bisweilen, daß eine derartige Elektrode, die bisher vollkommen zufriedenstellend gearbeitet hat, im Laufe eines Monats ganz unbrauchbar wird. Es zeigte sich,

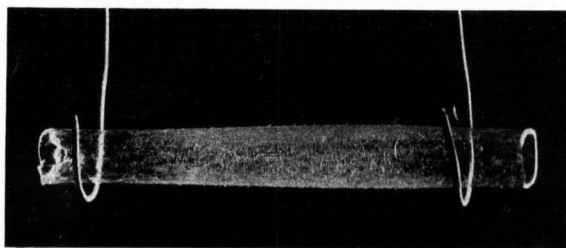


Bild 1.

daß die Potentialdifferenz, welche man beim aufeinanderfolgenden Messen zweier Lösungen erwarten sollte, zu gering ist. Diese Erscheinung ist so zu erklären: Im Laufe dieser langen Periode wurde die Glasmembran mit Wasser durchsetzt und das Potential, welches man mit einer derartigen Elektrode mißt, ist nicht das sogenannte thermodynamische, sondern ein Diffusions-Potential, das einen anderen Wert hat und eine Funktion aller gleichzeitig vorhandenen Ionen ist.

Bild 1 und 2 zeigen mittelbar, wie stark eine Glaselektrode mit Absorptionswasser durchsetzt sein kann. Die Bilder stellen den wirksamen Teil einer Glaselektrode dar, der über P_2O_5 im Vakuum getrocknet wurde. Das Glas sprang während des Trocknens und bekam ein „beharptes“ Aussehen.

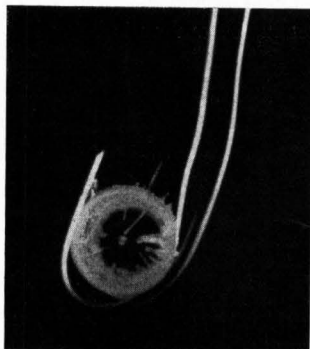


Bild 2.

Die Untersuchungen des Verhaltens von Glaspulver gegenüber sauren wässrigen Lösungen ergaben, daß Kieselsäure nicht in Lösung geht. Ganz anders ist bekanntlich das Verhalten in basischen Lösungen; Kieselsäure geht hierbei in Lösung, das Glas verwittert.

Unsere Auffassung über die Verwitterung des Glases stützt sich auf Arbeiten von Bunsen⁴⁾ und von E. Warburg und T. Ihmori⁵⁾. Die vorliegende Arbeit fügt nichts wesentlich Neues zu der Frage hinzu, außer einen weiteren Beweis für das Austauschvermögen des Glases von Natrium gegen Wasserstoffionen unter der Einwirkung einer absorbierten Wasserschicht. Diese Permutiteigenschaft ist übrigens ein mehr oder weniger stark ausgeprägtes Verhalten aller Silikate. Was den Verwitterungsmechanismus betrifft, sollen hier einige Worte aus der Monographie von F. H. Zschacke⁶⁾ zitiert werden:

„Die Bildung einer Wasserhaut infolge Sorption des Wassers aus der Atmosphäre oder aus Flüssigkeiten, die auf Glas einwirken, stellt das erste Stadium in der Verwitterung des Glases dar. Durch Diffusion des Wassers in tiefer liegende Schichten des Glases, durch Hydrolyse der Silikate und Hydratation der hydrolysierten Bestandteile, schreitet die Zersetzung des Glases weiter fort, unterstützt durch das Herauslösen der löslichen Bestandteile und durch den Angriff der sich bildenden konzentrierten Lösung der Alkalien in den obersten Glasschichten auf die Kieselsäure.“ (13 031)

⁴⁾ R. Bunsen, Wied. Ann., 20 (1883), S. 545; 22 (1886), S. 145.

⁵⁾ E. Warburg u. T. Ihmori, Wied. Ann., 27 (1886), S. 481.

⁶⁾ F. H. Zschacke, „Glas, seine Herstellung und Verwendung“, Dresden u. Leipzig 1930, S. 85.

DK 666.1 (439.1) (091) (045)

Die Glasindustrie in Ungarn¹⁾.

Von Béla von Lengyel, Budapest.

(Eingegangen am 2. 2. 1939.)

Erstmalige deutschsprachige Darstellung der Entwicklung der ungarischen Glasindustrie. Ihr sind die Gründe zu entnehmen, weshalb sie sich zunächst in bescheidenem Rahmen halten mußte und erst in jüngster Zeit eine über die Grenzen Ungarns hinausreichende Bedeutung erringen konnte.

Ueberblickt man den gegenwärtigen Stand der ungarischen Glasindustrie, so muß festgestellt werden, daß sie zu gering ist, um in der Glaserzeugung der Welt eine Rolle spielen zu können, obwohl ihr die Merkmale der Entwicklung keineswegs fehlen. Nicht etwa der Mangel an Kulturbedürfnis, an technischer Fertigkeit oder Armut an schöpferischen Gedanken sind dafür verantwortlich zu machen. An Hand zahlreicher Dokumente und Funde läßt es sich leicht beweisen, daß es auch in Ungarn Zeiten gab, in denen die Glasmacherkunst und die Kultur des Glases in hoher Blüte standen und darin sogar manchmal die westlichen Länder übertrafen. Das Donau- becken, schon seit den Zeiten der Völkerwanderung Schauplatz kriegerischer Ereignisse, war nicht der geeignete Boden, um dauernde Kulturgüter zu schaffen. Wenn man von den Angriffen der Tataren und Türken absieht, so waren es vor allem die Habsburger, die dem

ungarischen Königreich die Unabhängigkeit zu nehmen und es zu einer unbedeutenden Provinz herabzuwürdigen versuchten.

Als die Magyaren unter ihrem Führer Árpád ihr heutiges Land eroberten, fanden sie von der römischen Kultur in den ehemaligen Provinzen Pannonia und Dacia nichts mehr vor. Obwohl aus der römischen Zeit reiche Glasfunde — besonders aus Gräbern — zu verzeichnen sind, haben wir keine Anhaltspunkte dafür, daß auch die Herstellung von Glas in diesen Gebieten ausgeübt wurde.

Die nomadisierenden Stämme der Magyaren besaßen keinerlei Kenntnis des Glases. Als sie jedoch mit dem westlichen Kulturkreis in Berührung kamen, zuerst durch Kriegszüge, später dann unter dem König Stephan dem Heiligen (am Ende des 10. Jahrh.) infolge Annahme des Christentums, wurden sie auch mit dem Glase bekannt. Sicher ist, daß die Magyaren seit dem 11. Jahrhundert mit dem Werkstoff Glas vertraut waren.

Im Jahre 1015 wurde im eben gegründeten Nonnenkloster zu Veszprém, wie aus Aufzeichnungen zu entnehmen ist, ein Glasmacher beschäftigt. Während der

¹⁾ Die vorliegende Arbeit erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit. Ausführliche, mit Nachweisen versehene Angaben findet man in dem ausgezeichneten Werke in ungarischer Sprache von Dr. L. Vitéz SÁGHÉLYI, „Die Geschichte der ungarischen Glasindustrie“, Budapest 1938.