„Ich binn schön häll und klar aus Sandt und aschs gemacht durch menschen Kunst und windt in solche forme bracht Setzt man mich unsanft hinn, so brech ich gleich endzwey mich dünckt einn mensch und ich das sey fast einerley."

Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle nochmals Herrn Dr. von Freeden vom Würzburger Fränkischen Luitpold-Museum, und Herrn Erich Wanderer-Halle a. S. für wiederholte sachdienliche Aufklärungen und Hinweise herzlichst zu danken.

Anmerkungen.

(1) R. Schmidt, Sammlungen von altem Glas und alter Keramik in Würzburg. Glastechn Ber., **15** (1937), S. 465 f.

(2) Die Daten nach früheren Auszügen von mir aus dem alten Kirchenbuch in Lauscha. — Ueber die Glashütte Lauscha s. H. Kühnert, Urkundenbuch zur Thüringischen Glashüttengeschichte, Jena 1934 (Frommannsche Buchhandlung Walter Biedermann), S. 247 ff. Ueber Glasmaler und Glasschleifer daselbst und auf umliegenden thüringischen Glashüttenorten, ebenda, S. 283 ff.

(3) ohne Signatur.

(4) Er kaufte am 10. VIII. 1682 zu Bischofsgrün das Gütchen des Johann Dreszl. Bayr. St.-Archiv Bamberg, Standbücher Nr. 6672, Kauf- und Lehnsprotokolle des Kastenamts Gefrees, 1680 ff

(5) Nach früheren Auszügen von mir aus dem ev. Pfarramt Bischofsgrün, besonders auch aus der sogen. Stumpfschen Chronik das., ferner Mitteilungen durch Herrn Erich Wanderer, den Vorsitzenden des Familienverbandes Wanderer-Bischofsgrün e. V., Halle a. S., Schmeerstraße 17/18.

(6) Aufzählung derselben bei Kühnert (2), S. 283 ff.

(7) E. Redslob, Deutsche Volkskunst, Bd. VII (Thüringen), München, 1926, Nr. 176.

(8) H. Kühnert, Glastechn. Ber., **9** (1931), S. 602 ff. Abbildung des Prager Humpens das. — Ueber die weitere Identifikation einiger Thüringischer Gläser des 17. Jahrhunderts (z. B. des Schwarzburger Willkomm, des Londoner Queckglases, des Berliner Döbrichglases) s. Kühnert, Glastechn. Ber., **10** (1932), S. 493 ff. (mit Abbildungen dieser Gläser).

(12 338)

DK 666.241 (045)

Ueber Schwefelantimonrubingläser.

Von A. Dietzel, Berlin-Dahlem.

(Mitteilung aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Silikatforschung, Berlin-Dahlem.)

(Eingegangen am 18. 8. 1938.)

Unter den Sulfidgläsern sind nur das CdS- und FeS-(Kohlegelb-) Glas wegen ihrer besonderen Färbung näher bekannt; die meisten anderen Schwermetallsulfide ergeben nur schmutzige Farbtöne. Es ist wenig bekannt, daß man mit Antimonsulfid Glas tiefrot färben kann, wenn man eine passend zusammengesetzte Schmelze anlaufen läßt. Die einzuhaltenden Schmelz- und Anlaufbedingungen werden untersucht, und die Färbung mit derjenigen von Kupfer-, Gold- und Selenrubin verglichen. Ferner wird versucht, Aussagen über das Löslichkeitsprodukt des Antimonsulfids zu machen.

Synthesen der Schmelzen.

Im Rahmen der Untersuchungen über Anlauffarben wurden auch die Schmelz- und Anlaufbedingungen, sowie die Färbung von Gläsern studiert, die Antimon und Schwefel in verschiedenen Mengen enthalten. Im Schrifttum findet man sehr wenig über solche Farbgläser. Es konnte nur ein Hinweis in dem Buch von R. Hohlbaum[1]) gefunden werden; ein Versatz für ein rotes Glas wird wie folgt angegeben:

Schwefelrubin	
Sand	100 kg
Soda	45 kg
Kalkspat	20 kg
Schwefelblüte	7 kg
Schwefelantimon	5 kg.

Für die vorliegende Untersuchung wurde ein Grundglas verwendet, das die Zusammensetzung hatte:

SiO_2	74%	aus Dörentruper Sand
Na_2O	18%	aus Soda kalc.
CaO	8%	aus kohlensaurem Kalk.

Um das Verhältnis zwischen Sb und S und den Reduktionsgrad beliebig verändern zu können, wurde nicht etwa ein Antimonsulfid in reduzierender Ofenatmosphäre eingeschmolzen, sondern Sb_2O_3, elementarer Schwefel und Kohle. Zum Schmelzen diente ein Molybdänofen; die Atmosphäre bestand zu Beginn der Schmelze aus Luft. Die Schmelzbedingungen innerhalb des Glases konnten rein oxydierend oder durch steigenden Kohlezusatz zum Gemenge beliebig reduzierend eingestellt werden. Die Schmelztiegel waren aus Porzellan. Die Schmelztemperatur betrug stets 1400°; die gesamte Schmelzdauer betrug 2 Stunden. Die Schmelzen wurden durch Ausgießen auf eine kalte Eisenplatte und Auspressen abgeschreckt und die Farbe dann in einem besonderen Temperaturvorgang entwickelt. Das Restglas im Tiegel war teilweise, insbesondere bei den Schmelzen mit höheren Sb- und S-Gehalten, infolge der langsamen Abkühlung von selbst angelaufen.

Die folgende Tafel 1 enthält die Zusammensetzungen (Synthesenwerte) der untersuchten Schmelzen. Gleichzeitig ist die Farbe angegeben für die abgeschreckten und daneben für die getemperten Proben.

Zahlentafel 1.

Die Synthesenwerte für den Zusatz an Sb_2O_3, S und C zum Gemenge.

Nr.	% S	% C	Farbe nach dem Ausgießen	Farbe nach dem Tempern bei 600—700°
			Sb_2O_3 0,1%	
1	0,5	0,1	hellgelb	keine Aenderung
			Sb_2O_3 0,2%	
2	0,2	0,2	hellgelb	„ „
3	0,5	0,2	„	„ „
4	1,0	0,2	gelb	„ „
			Sb_2O_3 0,5%	
5	0,2	0,5	hellgelb	„ „
6	0,5	0,5	gelb mit Stich gegen braun	rotbraun
7	1,0	0,5	tiefgelb	braun
			Sb_2O_3 0,8%	
8	0,5	0,2	farblos	keine Aenderung
9	0,5	0,5	hellgelb	„ „
10	0,5	1,0	„	tiefrot
11	0,5	1,2	gelb	„
12	0,5	1,5	graugelb	keine Aenderung
13	0,5	2,0	dunkelgrau	„ „
14	1,0	0,5	gelblich	„ „
15	1,0	1,0	hellbraun	rotbraun
16	1,0	1,5	grau	keine Aenderung
17	1,5	0,5	schwachgelblich	„ „
18	1,5	1,0	gelb	rot
19	1,5	1,5	braun	tief rotbraun

[1]) R. Hohlbaum, „Herstellung, Bearbeitung und Verzierung des feineren Hohlglases", Wien und Leipzig, 1910 (Verlag A. Hölder), S. 128.

Nr.	% S	% C	Farbe nach dem Ausgießen	Farbe nach dem Tempern bei 600—700°
			Sb_2O_3 1,0%	
20	0,2	1,0	hellgelb	keine Aenderung
21	0,5	1,0	gelbgrau	tiefrot (fast schwarz)
22	1,0	1,0	„	tief rotbraun
			Sb_2O_3 1,5%	
23	0,5	1,5	grau	keine Aenderung
24	1,0	0,5	gelblich	„ „
25	1,0	1,0	„	„ „
26*)	1,0	1,0	hellgelb	„ „
27	1,0	1,5	gelb	tiefrot
28*)	1,0	1,5	rötlichgelb	„
29	1,5	—	farblos	keine Aenderung
30	1,5	0,5	hellgelb	„ „
31	1,5	1,0	gelb	tiefrot
32	1,5	1,5	rötlichgelb	„
33	1,5	2,0	gelbgrau	keine Aenderung
			Sb_2O_3 2,0%	
34	0,5	2,0	grau	„ „
			Sb_2O_3 5,0%	
35	5,0	2,0	tiefgelbbraun	schwarz, in dünner Schicht tiefrot.

Analysen und Abbrandzahlen.

In den wichtigsten Schmelzen wurden die Sb- und S-Gehalte analytisch bestimmt[2]), in einigen Fällen auch der Fe_2O_3-Gehalt. Da genügend stark reduziert wurde, war der gesamte Schwefel sulfidisch vorhanden; Sulfat und Sulfid sind nur bei etwa neutralen Schmelzbedingungen nebeneinander beständig, und auch hier nur in sehr geringer Menge. Es genügte also, den Gesamtschwefel zu bestimmen und diesen als Sulfidschwefel anzusprechen. (Genauere Untersuchungen über diese Frage folgen noch.)

Die Ergebnisse sind in Tafel 2 zusammengefaßt:

Zahlentafel 2.

Analysenwerte und Abbrandzahlen für die wichtigsten Schmelzen.

Nr.	% Sb	% S	Abbrand % Sb	Abbrand % S
6	0,33	0,28	21	44
7	0,34	0,30	19	70
12	0,57	0,31	14	38
15	0,48	0,44	28	56
18	0,53	0,20	20	80
19	0,42	0,41	38	73
21	0,58	0,29	31	42
23	0,67	0,17	47	66
24	0,93	0,04	26	94
25	0,73	0,17	41	83
27	0,75	0,32	40	68
28	0,63	0,25	50	75
31	0,73	0,17	42	89
32	0,86	0,34	31	77

Die Analysenziffern, die auf den ersten Blick keinen Zusammenhang mit den Synthesenwerten zu haben scheinen, sind doch recht interessant. Vergleicht man z. B. beim Schwefel die Analysenzahlen mit den Synthesenwerten, so sieht man, daß bei höherem Schwefelzusatz nicht etwa eine entsprechend höhere Sulfidmenge im Glas verbleibt; der prozentuale Abbrand an S ist keineswegs konstant, sondern steigt mit steigendem Schwefelzusatz stark an. Schon bei 0,5% S-Zusatz bleibt eine Sulfidmenge von etwa 0,3% im Glas, und diese Menge ändert sich nicht wesentlich, wenn man auch den Schwefelzusatz auf das Dreifache steigert.

Die im Glas verbliebene Menge S hängt zudem sehr stark vom Reduktionsgrad ab. Bei ungenügender Kohlezugabe zum Gemenge ist der Abbrand an S unverhältnismäßig groß (besonders kraß bei Nr. 24). Umgekehrt zeigen Schmelzen mit hohem Kohlezusatz im Durchschnitt die höchsten Schwefelgehalte. Beim Antimon liegen die Verhältnisse anders, weil hier die Oxyd-Stufe nicht so stark flüchtig ist wie beim Schwefel; die reduzierte Stufe (Sb) ist hier die leichter verdampfbare.

Die Gegenüberstellung der Schmelzen in Tafel 3 zeigt eindringlich, wie stark die Analysenwerte von den Synthesenwerten abweichen können und wie notwendig es ist, die tatsächlichen Gehalte an Sb und S, die für das Anlaufen wichtig sind, zu kennen.

Zahlentafel 3.

Nr.	Synthese	Analyse	Bemerkungen
24	Sb 1,25%	0,93%	
	S **1,0**	**0,04**	
27	Sb 1,25%	0,75%	C-Zusatz
	S **1,0**	**0,32**	verschieden!
15	Sb 0,97%	0,48%	
	S **1,0**	**0,44**	

Aussehen der Schmelzen.

Aus der Uebersicht in Tafel 1 erkennt man, daß es für jedes Glas mit einem bestimmten Sb- und S-Gehalt eine untere und obere Grenze im C-Zusatz, d. h. in der Reduktionsstärke gibt: Bei zu geringem C-Gehalt ist die Konzentration an Sulfidschwefel für die Bildung und Ausfällung von Antimonsulfid zu klein, die Gläser sind farblos oder auch schwach gelblich, laufen jedenfalls nicht an. Bei zu starker Reduktion werden die Schmelzen schmutzig grau unter Abscheidung von metallischem Antimon. Dazwischen liegt ein verhältnismäßig schmaler Bereich im Reduktionsgrad, innerhalb dessen die Herstellung von solchen Schmelzen gelingt, die dann beim Tempern oder z. B. schon bei der Akkühlung selbst mehr oder weniger tiefrot anlaufen. Dieser Umstand, daß der Reduktionsgrad ziemlich genau eingehalten werden muß, erschwert die praktische Herstellung der Antimonsulfidgläser und ist wahrscheinlich mit daran schuld, daß dieses Farbglas so wenig bekannt ist. Vielleicht kommt noch ein anderer Faktor hinzu, der sich auf die Farbe selbst bezieht (vgl. später).

Tempervorgang.

Der Anlaufvorgang setzte im allgemeinen bei dem gewählten Grundglas merklich bei etwa 580° ein. Dies gilt etwa in gleichem Maße für die Gläser mit hoher Konzentration an Sb und S wie auch für die relativ armen. Bei dieser Temperatur hat das Glas eine Zähigkeit von rund 10^{10} Poisen, es läuft also erst bei Temperaturen merklich an, die bereits im Erweichungsgebiet liegen. Dies bedingt, daß praktisch ein solches Glas nicht nachträglich getempert werden kann, es würde sich dabei deformieren; es muß also während der Arbeit anlaufen.

Hier sei kurz eine Parallele zu anderen Anlaufgläsern gezogen. Auch CdS- und CdSe-Gläser laufen erst bei relativ hohen Temperaturen an, während dies Cu- und Goldrubin schon sehr viel niedriger tun. Ein Kupferrubinglas derselben Grundzusammensetzung lief bereits oberhalb 470° an, was einer Grenzzähigkeit von mehr als 10^{13} Poisen entspricht. Diese zweifellos interessante Erscheinung bedarf zu ihrer sicheren Erklärung noch weiterer Forschungen.

Der Anlaufvorgang wurde zwischen 600° und 800° verfolgt; die Temperzeiten betrugen 10, 20 und 30 Min

*) Kontrollschmelze.

[2]) Für die Durchführung der Analysen danke ich Herrn R. Esser herzlich.

Bei einigen Gläsern wurden sämtliche getemperten Stücke photometriert. Für die Gläser Nr. 10 und 28 als Beispiele ist der Zusammenhang zwischen der Anlaufstärke und der Temperatur bzw. Zeit in Bild 1 dargestellt. Als Maß für die Anlaufstärke ist die Absorption für 1 mm Glasstärke bei der (willkürlichen) Wellenlänge 550 mμ gewählt. (Spektrale Absorption vergl. später.) In Bild 1 sind auch die Proben durch einen Kreis gekennzeichnet, die lebrig geworden sind.

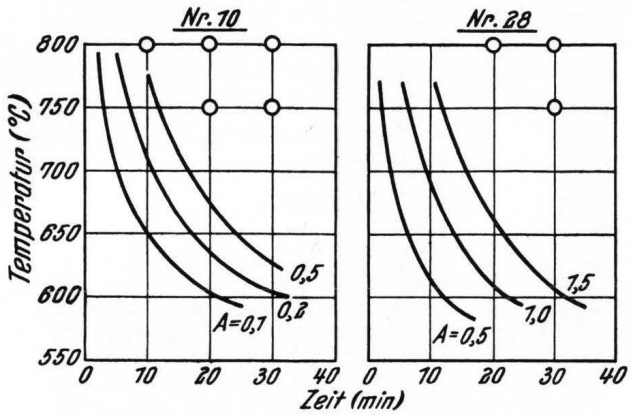

Bild 1. Zeit-Temperatur-Abhängigkeit des Anlaufvorgangs für zwei Gläser. Als Maß für die Anlaufstrecke dient die Absorption A der Wellenlänge λ 550 mμ bei 1 mm Glasstärke. ° bedeutet lebrige Proben.

Die Färbungen der Schmelzen.

Ein angelaufenes reines Schwefelantimon-Glas erscheint dem Auge tiefrot und ist von einem Kupferrubin kaum zu unterscheiden. Die spektrale Absorptionskurve zeigt den in Bild 2 dargestellten Verlauf. Zum Vergleich sind die entsprechenden Kurven für ein Kupferrubinglas, ferner für ein Selenrubin- und Goldrubinglas mit eingetragen[3]). Das Schwefelantimonrot besitzt vor dem Kupferrubin, etwa als Filterglas, keinen wesentlichen Vorteil; seine Absorption beginnt etwas früher als bei den anderen roten Gläsern.

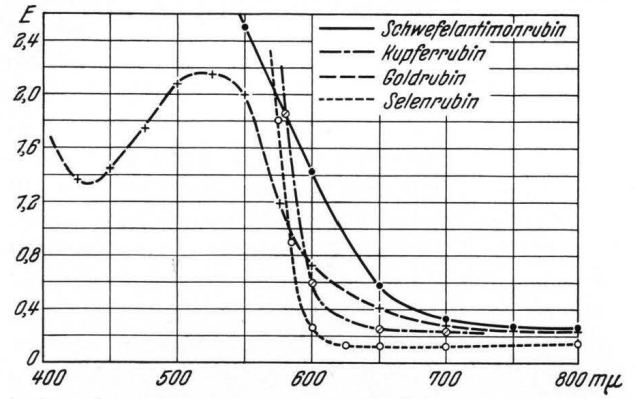

Bild 2. Absorptionskurven eines Schwefelantimonrubinglases im Vergleich zu anderen Rubingläsern (Handelsgläser).

Aber auch die ungetemperten Schmelzen waren meist mehr oder weniger gefärbt, und zwar gelblich. Diese Färbung ist immer zu beobachten, wenn nicht unter möglichst weitgehendem Aufschluß von Eisen reduzierend mit Schwefel geschmolzen wird. Auch im vorliegenden Falle reichten die kleineren Mengen Eisenoxyd vom Sand und dem Porzellantiegel (nach der Analyse im Mittel 0,03% Fe_2O_3) aus, um eine genügende Menge FeS zu bilden. Diese bedingte die gelbe Farbe der nicht angelaufenen Schmelzen.

Trotzdem bei den vorliegenden Gläsern der Eisengehalt sehr gleichmäßig war, traten neben gelben Schmelzen sogar stark braune auf. Wie man an Hand der Analysen erkennt, sind dies diejenigen mit einem hohen Gehalt an Sulfidschwefel.

Die leichte Bildung von FeS macht sich insbesondere bei technischen Gläsern störend bemerkbar, wenn der Eisenoxydgehalt der Schmelzen nicht sehr niedrig gehalten wird. Dann entsteht neben dem Schwefelantimon-Rot noch ein so erheblicher Anteil von Schwefeleisen-Braun, daß sich eine rotbraune Mischfarbe ergibt. Im allgemeinen wird man deshalb praktisch einen stumpfen granatroten Farbton erhalten.

Die Natur des Farbkörpers.

Entsprechend der Herstellung der Schmelzen und in Analogie zu anderen Sulfid-Gläsern (CdS, FeS) war zu erwarten, daß die Färbung im vorliegenden Fall auf der Bildung von Antimonsulfid beruht. Es war zu klären, welches Sulfid des Antimons vorliegt und ob dieses schon in molekulardispersem oder erst in kolloidem Zustand färbt. Unter den möglichen Sulfiden kamen in Frage das Sb_2S_3, Sb_2S_5 und das Antimonoxysulfid, dessen spektrale Absorption derjenigen der Gläser sehr nahe kommt.

Die Schmelze Nr. 35 wurde bei 650° 45 Min. getempert und eine Debye-Scherrer-Aufnahme*) von diesem Präparat hergestellt. Die Lage und Intensität der außerordentlich schwachen Interferenzlinien wurde verglichen mit derjenigen von Trisulfid, Pentasulfid und Oxysulfid (von Krantz, Bonn). Die beiden letzten Sulfide zeigten einwandfrei eine andere Lage der Hauptinterferenzen; das Trisulfid ergab die beste Uebereinstimmung. Man darf demnach das Sb_2S_3 als Farbkörper ansprechen.

Unter den Metallsulfiden im Glas gibt es zwei Arten, solche, die intensiv färben, ohne kolloidalen Charakter zu verraten (FeS), und solche, bei denen das Auftreten einer intensiven Färbung mit der Ausscheidung von Kolloidteilchen verbunden ist. Zu welchen gehört das Sb_2S_3? Abgeschreckte hellgelbe Schmelzen zeigten kein Tyndall-Licht, aber eine deutliche weißliche bis orangegelbe Fluoreszenz, was also auf molekular-disperses Sb_2O_3 schließen läßt, das während der Abkühlung sich gebildet haben dürfte. Beim Tempern verschwindet die Fluoreszenz, sobald sich die Färbung nach rotorange ändert; gleichzeitig treten Kolloidteilchen auf (Tyndall-Licht). Man muß demnach folgern, daß im Schmelzfluß und in den abgeschreckten Proben die Hauptmenge des Sb_2S_3 als $Sb^{\cdots}$- und S''-Ionen vorliegt; diese vereinigen sich beim Tempern zu molekular-dispersem Sb_2S_3, das sich ausscheidet und sehr rasch zu kolloiden Teilchen unter gleichzeitiger Farbbildung anwächst.

Bei der Ausscheidung des Sulfides ist noch folgendes zu berücksichtigen. Bei 555° ist der Schmelzpunkt des Antimontrisulfids; d. h. also im Anlauftemperaturbereich scheidet sich das Sulfid als

[3]) Die Absorption wurde im sichtbaren Gebiet mit einem lichtstarken Monochromator von Zeiß-Winkel und Photozelle gemessen. Die Spaltbreite war so eingestellt, daß jeweils 5 mμ aus dem Spektrum abgegriffen wurden. Der Reflexionsverlust ist berücksichtigt. Zur Kontrolle für den Verlauf der Absorption unterhalb 500 mμ wurden außerdem Aufnahmen mit einem UV-Spektrographen von C. Leiß hergestellt; als Lichtquelle diente eine Wasserstofflampe.

*) Für die Durchführung danke ich Herrn Dr. W. Büssem herzlich.

Tröpfchen aus und nicht kristalloid. Daß, wie oben erwähnt, die Röntgeninterferenzlinien nur schwach zu erhalten waren, hängt vielleicht damit zusammen, daß das kolloid verteilte, geschmolzene Sulfid bei der Abkühlung nur unvollständig kristallisiert ist. Eine gewisse Neigung zum glasigen Erstarren scheint wohl beim Antimonsulfid vorhanden zu sein[4]).

Das Löslichkeitsprodukt des Antimonsulfids.

Trotz der Anwesenheit von Sb und S waren einige Schmelzen nicht zum Anlaufen zu bringen. Da das Anlaufen mit einer Ausscheidung von Antimonsulfid verbunden ist, so genügt bei diesen Schmelzen die Konzentration an Sb und S also nicht, um soviel Sb_2S_3 zu bilden, daß dessen Löslichkeit überschritten wird. Die Menge an undissoziiertem, gelöstem Sb_2S_3 kann hierbei von Fall zu Fall verschieden sein. Bei den angelaufenen Gläsern dagegen, bei denen das Sulfid ausgefallen ist, darf die Konzentration des noch gelösten Sulfids konstant gesetzt werden. Aus der Gleichgewichtskonstanten

$$K = \frac{C^2_{Sb\cdots} \cdot C^3_{S''}}{C_{Sb_2S_3}}$$

wird demnach die Konstante für das Ionen- oder Löslichkeitsprodukt $K = C^2_{Sb\cdots} \cdot C^3_{S''} \cdot$

Um die Größenordnung dieses Löslichkeitsproduktes abschätzen zu können (bisher liegen noch keine Messungen an Gläsern vor), wurden für die analysierten Schmelzen die Gesamtkonzentrationen an Sb und S in Mol/L ausgerechnet und das Konzentrationsprodukt $C^2_{Sb} \cdot C^3_S$ errechnet. Es ergab sich folgendes Bild:

Zahlentafel 4.

Schmelz-Nr.	angelaufen	Konzentrationsprodukt $C^2_{Sb} \cdot C^3_S$
24	nicht	$0{,}1 \cdot 10^{-5}$
18	gut	4,6 „
6	schwach	4,7 „
31	gut	5,0 „
25	nicht	5,1 „
7	schwach	6,1 „
28	gut	12 „
21	gut	16 „
12	gut	19 „
19	gut	23 „
27	gut	36 „
15	gut	39 „
32	gut	58 „

Den weitaus niedrigsten Wert hat die nicht angelaufene Schmelze Nr. 24. In der Zusammenstellung folgen dann 5 Schmelzen (Nr. 18, 6, 7, 31, 25) mit Werten zwischen $4{,}6 \cdot 10^{-5}$ und $6{,}1 \cdot 10^{-5}$, von denen eine nicht, zwei schwach und zwei gut angelaufen sind. Hier in der Nähe liegt also offenbar die Grenze der Löslichkeit von Antimontrisulfid; der Wert von rund $5 \cdot 10^{-5}$ dürfte demnach der Größenordnung nach das Löslichkeitsprodukt des Sb_2S_3 in dem vorliegenden Glas und in dem Temperaturbereich von 600 bis 800° darstellen. Die übrigen Schmelzen in der obigen Zusammenstellung haben alle wesentlich höhere Werte für das Konzentrationsprodukt und sind alle angelaufen, also eindeutig an Sulfid übersättigt.

Bei den erwähnten 5 Schmelzen gehen die Werte für das Konzentrationsprodukt nicht genau parallel zum Anlaufverhalten, was aber theoretisch der Fall sein müßte. Deshalb läßt sich auch das Löslichkeitsprodukt nicht genauer angeben oder gar eine Temperaturabhängigkeit ableiten. Diese Unstimmigkeit rührt von verschiedenen Ursachen her. So sind z. B. schon durch die kleinen Analysenfehler Ungenauigkeiten von $\pm 0{,}6 \cdot 10^{-5}$ im Konzentrationsprodukt bedingt. Hinzu kommt als wohl am meisten störender Einfluß die ungenügende Homogenität der Schmelzen, die im Laboratoriumsmaßstab bei empfindlichen Farbstoffen sehr schwer zu beseitigen ist.

Zusammenhang zwischen Lebrigwerden und Farbstoffkonzentration.

Oben war bereits darauf hingewiesen worden, daß bei längerem oder höherem Tempern die Proben mehr oder weniger stark lebrig wurden: in Bild 3 sind diese

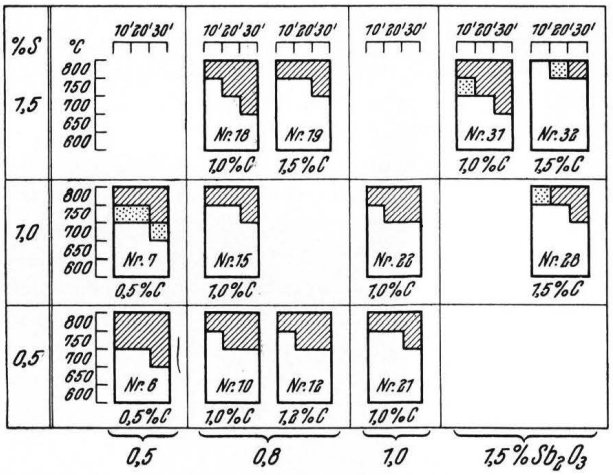

Bild 3. Uebersicht über die angelaufenen Schmelzen, geordnet nach Synthesenwerten. (Nähere Beschreibung vgl. Text.)

Beobachtungen schematisch eingezeichnet. Dabei ist jede Probe, die deutlich lebrig war, durch ein schraffiertes Quadrat dargestellt, undeutlich oder sehr schwach lebrige Proben durch ein Quadrat mit Punkten. Zur Auswertung dieser Beobachtungen war es notwendig, einen zahlenmäßigen Anhaltspunkt für die Stärke der Neigung einer Schmelze zum Lebrigwerden zu finden. Nun ist diese Neigung um so größer, je schneller bei konstanter Temperatur eine Probe lebrig wird, ferner auch, je tiefer das Temperaturgebiet herabreicht, in dem ein Lebrigwerden nach einer bestimmten Zeit stattfindet. Im einfachsten Fall kann also die Zahl der schraffierten Quadrate (Bild 3) einen Anhaltspunkt für die Neigung zum Lebrigwerden vermitteln. Um auch noch die Grenzfälle (punktierte Felder) zu berücksichtigen, wurden diese halb gezählt. Es zeigte sich nun, daß ein gewisser Zusammenhang besteht zwischen der betrachteten Neigung zum Lebrigwerden und den oben berechneten Konzentrationsprodukten, und damit also auch mit der Menge an ausgeschiedenen Antimonsulfid. In Bild 4 sind diese Verhältnisse zahlenmäßig dargestellt. Man sieht: Bei sehr kleiner Konzentration an Farbkörper wird das Glas leicht lebrig; mit dem Uebergang zu mittleren Konzentrationen sinkt die Neigung zum Lebrigwerden.

Andeutungen für eine ähnliche Gesetzmäßigkeit beim Kupferrubin sind aus den Messungen von H. Weckerle[5]) zu entnehmen; auch dort verhalten sich die Schmelzen mit mittlerem Kupfergehalt günstiger als ausgesprochen kupferarme. Bei extrem hohen Kupferkonzentrationen (5—10%) wurden die Gläser ebenfalls sehr schnell lebrig.

[4]) Vgl. z. B. G. Tammann, Aggregatzustände, Leipzig, 1922 (Verlag L. Voss), S. 231.

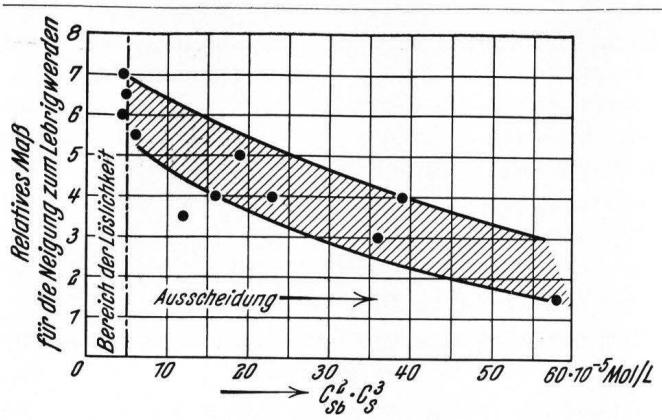

Bild 4. Zusammenhang zwischen der Neigung zum Lebrigwerden und dem Konzentrationsprodukt $C_{Sb}^2 \cdot C_S^3$ bzw. der Farbstoffkonzentration.

Bei dieser merkwürdigen Erscheinung, daß nämlich bei kleiner Farbstoffkonzentration rascher große Teilchen entstehen als bei etwas größerer, spielen wahrscheinlich nicht nur die Primärvorgänge (Bildung von Keimen und deren normales Wachstum infolge Nachlieferung neuer Substanz gemäß dem zeitlichen Ablauf der chemischen Reaktion) mit; vielmehr wird auch die Vergröberung einzelner Partikelchen durch die Auflösung der kleinsten Teilchen, vielleicht auch eine Aggregation mitspielen. (Die Teilchenzahl im lebrigen Glas ist tatsächlich kleiner als im richtig angelaufenen Glas). Zu einer eindeutigen Klärung dieser Frage müßten noch quantitative Messungen der Teilchenzahl und -größe in verschiedenen Stadien des Anlaufprozesses durchgeführt werden.

Zusammenfassung.

In ein weiches Natron-Kalk-Glas wurden systematisch geänderte Mengen von Sb_2O_3, S und C eingeführt und die erhaltenen Schmelzen abgeschreckt. Sie zeigten in der Regel eine hellgelbe bis bräunliche Färbung. Ein Teil der Schmelzen wurde analysiert. Der Abbrand an Schwefel hängt sehr stark von den Reduktionsbedingungen bei der Schmelze ab.

Anlauffähige Gläser entstehen nur innerhalb eines bestimmten Reduktionsgrades der Schmelze. Bei zu geringer Reduktion sind die Sulfide instabil, bei zu starker Reduktion fällt graues, metallisches Antimon aus. Die untere Grenze im Antimongehalt liegt für anlauffähige Gläser bei etwa 0,5 bis 0,8% Sb_2O_3.

Beim Tempern der abgeschreckten, geeignet zusammengesetzten Gläser entsteht eine tiefrote Färbung. Der Farbkörper ist Antimontrisulfid. Das im Schmelzfluß als Ion vorhandene Sb und der Sulfidschwefel vereinigen sich zu Sb_2S_3, das kolloidal (oberhalb 555° als Tröpfchen) ausfällt und färbt. Die spektrale Absorptionskurve wird mit denjenigen der anderen Rubingläser verglichen.

An Hand des aus den Analysendaten berechneten Konzentrationsproduktes $C_{Sb}^2 \cdot C_S^3$ und der Anlauffähigkeit der Gläser wird versucht, die Grenze der Löslichkeit des Antimontrisulfids bzw. sein Löslichkeitsprodukt im Glas bei den Anlauftemperaturen von 600 bis 800° der Größenordnung nach zahlenmäßig zu erfassen. Eine genaue Bestimmung ist durch die Inhomogenität der Schmelzen und die bei den kleinen Konzentrationen merklichen Analysenfehler erschwert.

Zwischen der in der Schmelze für die Farbbildung verfügbaren Menge Sb und S und der Neigung zum Lebrigwerden besteht folgender Zusammenhang: bei sehr kleinen Konzentrationen an Farbkörper wird das Glas leicht lebrig, beim Uebergang zu mittleren Konzentrationen sinkt die Neigung zum Lebrigwerden.

Bei Anwesenheit merklicher Eisenmengen im Glas bildet sich auch FeS; dadurch wird die Farbe mehr oder weniger braunstichig. (12 238)

[5]) H. Weckerle, Glastechn. Ber., **11** (1933), S. 273.

DK 616.24-003.656.6 (048)

Silikose, eine gewerbliche Lungenerkrankung.

Von Raphael Ed. Liesegang, Frankfurt a. M.
(Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Biophysik, Frankfurt a. M.
(Eingegangen am 5. 10. 1938.)

Einleitung.

Diese Art der Staublunge entsteht beim andauernden Einatmen von feinem Quarzstaub. Die dadurch bewirkten Veränderungen des Lungengewebes werden von dem hiermit Befallenen zuerst kaum bemerkt. Lagert sich immer mehr Quarzstaub in der Lunge ab, so können die Veränderungen schließlich zum Tode führen.

Um diese Wirkung zu haben, muß der Staub bis in die Lunge dringen und dort liegen bleiben. Die vorherrschende Meinung ist, daß gröbere Teilchen in den vorderen Atmungswegen abgefangen werden. Besonders kleine Teilchen sollen wieder ausgeatmet werden. Die mittleren blieben in der Lunge liegen, seien also die gefährlichsten. Wie sich aus dem ausgewählten Schrifttum ergibt, kommen auch Angaben vor, nach denen in den silikotischen Lungen besonders die feinsten Teilchen gefunden werden. Der Entscheid hierüber ist so wichtig, weil sich die Abwehrmaßnahmen danach zu richten haben.

Bei den ersten Versuchen zur Deutung der Wirkungsart dachte man an eine rein mechanische Reizung durch diesen Fremdkörper. Eine eigentliche chemische Reizung schien bei der außerordentlich geringen Löslichkeit des Quarzes in Wasser oder den nur leicht alkalischen Gewebesäften ausgeschlossen. Und dennoch hat sich in den letzten Jahren die chemische Deutung immer mehr vorgedrängt. Einerseits führten Tierversuche mit kolloiden Kieselsäurelösungen dazu, anderseits Hinweise, daß der wegen seiner Scharfkantigkeit noch gefährlicher erscheinende Karborundstaub keine silikoseähnliche Erkrankung bringt. Auch in dieser Frage müssen die Verfasser der besprochenen Arbeiten die Verantwortung tragen.

Das gleiche gilt für die Beantwortung der Fragen, welche von den Silikaten ähnliche Erkrankungen (z. B. Asbestose) verursachen, welche Beimengungen (z. B. von basischen Pulvern, von Aluminiumstaub usw.) die Silikose verhindern, welcher Art die Beziehungen zur Tuberkulose sind.

Ein Vergleich der Wirkungen von Quarz und Glas in lebenden Geweben ist von R. Bucher und R. Straumann[1]) aus Gründen gemacht worden, die gar nichts

[1]) R. Bucher und R. Straumann, Schweiz. med. Wochenschau, **67** (1938), S. 619.