Kurzbeiträge.

DK 666.1.031.13 : 546.92 : 542.942.6

Gefährdung von Platin durch Glasschmelzen in reduzierender Atmosphäre.

(Eingegangen am 11. Mai 1949.)

Die von H. JEBSEN-MARWEDEL[1]) zu obenstehendem Thema ausgeführten Untersuchungen zeigen im Zusammenhang mit entsprechenden Versuchen K. W. FRÖHLICHS[2]) einen überraschend großen Unterschied in dem Reduktionsvermögen wasserstoffhaltigen und wasserstoffreien Kohlenoxyds auf Glasschmelzen in Platintiegeln.

Während bei FRÖHLICH ein Tiegel mit Glasfuß nach 8stündigem Erhitzen auf 1200° in einer Atmosphäre von 12% CO und 88% N_2 völlig unbeschädigt war, beobachtete H. JEBSEN-MARWEDEL bereits bei 1000° in 4 × 4 Stunden ein völliges Unbrauchbarwerden des Platingerätes durch eine Atmosphäre aus 3% CO und mindestens der gleichen Menge H_2.

Die Unbrauchbarkeit des Tiegels wurde durch eine Zahl von Rissen verursacht. Deren charakteristischer Verlauf entlang den Korngrenzen läßt als Zerstörungsursache Arsen oder Phosphor — der aber im vorliegenden Fall nicht in Frage kommt — einwandfrei erkennen. Dabei ist bekannt[3]), daß wenige hundertstel Milligramme Arsen — die in einem sehr großen Teil von Gläsern vorhanden sein dürften — derartig schwere Schäden bewirken können.

Für den Umfang der Reduktion des Arsens in den elementaren Zustand ist im vorliegenden Fall nicht allein die Lage des Gleichgewichtes entscheidend, sondern die Umsetzungsgeschwindigkeit spielt eine entscheidende Rolle. Der grundsätzliche Unterschied bei der Anwesenheit von Wasserstoff — darauf hat H. JEBSEN-MARWEDEL schon hingewiesen — liegt darin, daß für diesen der Platintiegel bei höheren Temperaturen ein poröses Material darstellt. Dadurch wird nicht nur die reagierende Oberfläche vergrößert, sondern durch Effusionseffekte[4]) kann u. U. auch eine gewisse Rührwirkung hervorgerufen werden, die eine weitere Reaktionsbeschleunigung bewirkt.

Die vorstehenden Überlegungen sind insofern von Bedeutung, als sie einen Weg zur Erweiterung des Anwendungsbereiches von Platintiegeln für Glasschmelzen aufzeigen. In manchen Fällen wird es möglich sein, in der reduzierenden Atmosphäre des Wasserstoff aufzuschließen. Sofern dies nicht möglich oder nicht erwünscht ist, kann durch die Kombination eines Platintiegels mit einem gasdichten äußeren Tiegel der schädliche Einfluß des Wasserstoffs weitgehend reduziert werden. Schließlich dürfte es durch die Entwicklung von Legierungen, die nicht nur eine erhöhte Arsenfestigkeit aufweisen — solche sind bereits bekannt — sondern auch eine geringere Wasserstoffdurchlässigkeit besitzen, möglich sein, von der von anderen Werkstoffen im allgemeinen nicht erreichten Beständigkeit des Platins gegen Glasschmelzen auch in reduzierender Atmosphäre weitgehend Gebrauch zu machen.

J. FISCHER (17992)

[1]) JEBSEN-MARWEDEL, H.: Gefährdung von Platin durch reduzierende Glasschmelzen. Glastechn. Ber., **22** (1948/49) H. 1/2, S. 21.

[2]) FRÖHLICH, K. W.: Die Benutzbarkeit von Platintiegeln für Arbeiten in reduzierender Atmosphäre. Glastechn. Ber., **16** (1938) S. 60—61.

[3]) FISCHER, J.: Über die Bedeutung und den Nachweis von Phosphor- und Arsenspuren in metallischem Platin. Chem. Fabrik, **11** (1938) S. 406.

[4]) FISCHER, J.: Über die Dampfdrucke hochsiedender Metalle. Z. anorg. allg. Chem., **219** (1934) S. 1—16.

DK 532.696.1 : 666.115 : 546.49

Zur Benetzung von Glasoberflächen.

(Eingegangen am 16. Mai 1949.)

Vielfach werden aus experimentellen Untersuchungen über den Benetzungswinkel, der sich ausbildet, wenn Flüssigkeiten auf eine Glasoberfläche aufgetropft werden, Schlußfolgerungen auf die energetischen Verhältnisse an der Glasoberfläche und auf die Wechselwirkung zwischen den Molekülen der Flüssigkeit und den Oberflächenatomen des Glases gezogen. Die im folgenden mitgeteilten Beobachtungen sollen zeigen, daß bei solchen experimentellen Untersuchungen in der Ableitung von Schlußfolgerungen größte Vorsicht zu üben ist, da man in den meisten Fällen gar nicht die Auswirkung einer Wechselwirkung zwischen den Flüssigkeitsmolekülen und den Oberflächenatomen des Glases, sondern nur das Kräftespiel zwischen den Flüssigkeitsmolekülen und den Molekülen einer an der Glasoberfläche adsorbierten Fremdschicht beobachtet. Die Benetzung von Glasoberflächen ist durch die Vorbehandung des Glases und durch die Glasart bestimmt, von der die Natur und Stabilität der adsorbierten Fremdschicht ebenfalls abhängt. Wenn diese Abhängigkeit nicht beachtet wird, liegen Fehlschlüsse und Widersprüche zwischen den Ergebnissen verschiedener Beobachter nahe. Daß im allgemeinen die Ergebnisse nicht sehr wesentlich voneinander abweichen, beruht vor allem darauf, daß die adsorbierte Haut an der Glasoberfläche jeweils bei einer ganzen Gruppe von Gläsern eine ähnliche Natur hat.

Es ist bekannt, daß Quecksilber eine Glasoberfläche in dem Zustand wie wir sie an der atmosphärischen Luft vorfinden, nicht benetzt. Der Quecksilbertropfen auf einer Glasplatte wird sogar als klassisches Beispiel immer wieder im Unterricht vorgeführt. Wird hingegen eine Glasoberfläche unter extremen Anforderungen in einem höchsten Vakuum sorgfältigst gereinigt, so kann man eine Benetzung der Glasoberfläche durch den Quecksilbertropfen feststellen[1]). Der Quecksilbertropfen auf einer Glasplatte bietet dann etwa das gleiche Bild wie der Wassertropfen auf einer Glasplatte die keiner besonderen Behandlung unterworfen wurde und sich an der atmosphärischen Luft befindet. Die Benetzung ist so zu erklären, daß der Kondensation des Quecksilbers an der Glasoberfläche die Adsorption eines dünnen unsichtbaren Quecksilberfilmes vorhergeht. Wird die Glasplatte nach der Behandlung im Hochvakuum wieder dem Einfluß der atmosphärischen Luft ausgesetzt, so zeigt sie das gleiche Verhalten wie eine unbehandelte Glasplatte. An einer Glasplatte, die im Hochvakuum unter nicht so extremen Bedingungen und bei höheren Drucken von etwa 10^{-5} bis 10^{-6} mm Hg gereinigt wird, bildet sich keine adsorbierte Quecksilberhaut. Dort beobachtet man dann auch keine Benetzung des Glases durch einen Quecksilbertropfen. Indem man in das Vakuum atmosphärische Luft oder Wasserdampf einläßt, kann man zwischen einer idealen Benetzung und dem Quecksilbertropfen, wie er sich an vollkommen unbehandelten Glasoberflächen ausbildet, alle Zwischenzustände und Zwischenformen des Quecksilbertropfens erzeugen. Die adsorbierte Fremdschicht, die sich unter gewöhnlichen Bedingungen an einer Glasoberfläche befindet und die eine Benetzung durch Quecksilber verhindert, scheint sich unter dem Einfluß der atmosphärischen Luft momentan auszubilden. Bei Untersuchung der Benetzung durch Quecksilber stellte sich eine Abhängigkeit von der Glassorte heraus[1]). Eine Deutung dieser Versuche erscheint aber gegenwärtig noch gewagt.

(Mitteilung aus dem Institut für angewandte Physik der Universität Frankfurt a. M.) G. HAASE (17990)

[1]) SEDDIG, M. und HAASE, G.: Experimentelle Untersuchungen zur kritischen Kondensationstemperatur an Glasoberflächen. [Erscheint demnächst in den Glastechn. Ber.]