

## Bemerkung zu der Abhandlung: „Das Entfärben des Glases“<sup>1)</sup>

Von W. C. Taylor. (Chefchemiker der Corning Glass Works, New York.)

(Eingegangen: 25. Juli 1931.)

Meine Aufmerksamkeit wurde auf einen Aufsatz<sup>1)</sup> in den „Glastechnischen Berichten“ gelenkt, worin (auf S. 262) Herr Dr. Georg Jaeckel die Entfärbung des Glases mit Neodym erörtert und einige ziemlich geringschätzigte Bemerkungen ausspricht über das deutsche Patent auf dieses Entfärbungsverfahren, welches den Corning Glass Works im Jahre 1922 gewährt wurde\*).

Ich möchte zuerst die Aufmerksamkeit auf die Tatsache lenken, daß im Gegensatz zu der Feststellung des Verfassers, wonach Neodym dieselbe Entfärbung an Kalk- wie an Borosilikatgläsern gibt, die Betrachtung seiner Farbentafel mir deutlich einen ebenso großen Unterschied zwischen den beiden Gläsern mit Neodym- wie bei den beiden Gläsern mit Cobalt-Entfärbung zu zeigen scheint. Wichtiger als dies ist jedoch die Tatsache, daß sein sogen. Borosilikatglas nicht dem in dem Patent erwähnten Typus entspricht; dort beziehen sich nämlich die Hauptansprüche der Erfindung auf Gläser, welche ebensoviel oder mehr Borsäure enthalten als Alkali. Dr. Jaeckels Borosilikatglas enthält 70% SiO<sub>2</sub>, 12% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 18% Na<sub>2</sub>O. Ein Borosilikatglas mit so hohem Alkaligehalt besitzt

<sup>1)</sup> „Das Entfärben des Glases“. Von Direktor Dr. Georg Jaeckel. (Mitt. aus dem Laboratorium der Sendlinger optischen Glaswerke, Berlin-Zehlendorf.) Glastechn. Ber., 8. Jg. 1930, S. 255–265.

\*) DRP. 469 474. (Ref. Glastechn. Ber., 6. Jg. 1928/29, S. 735.)

nicht die allgemeinen Eigenschaften der Borosilikatgläser mit wenig Alkali bezüglich seiner Wirkung auf die färbenden Oxyde, wie die Kenner der Materie wissen.

Die in Borosilikatgläsern eintretende Farbenänderung hängt sehr weitgehend ab von der Azidität des Glases und ist in Gläsern mit sehr geringem Alkali- und hohem Borsäuregehalt deutlicher. Natürlich ist es schwierig, die genaue Stelle anzugeben, bei welcher diese Aenderung sich bemerkbar macht, da auch der Prozentgehalt an Kieselsäure und an weiteren Elementen einigen Einfluß hat. Nach meiner Meinung könnte man die Trennungslinie am besten so legen, daß der Borsäuregehalt den Alkaligehalt übertreffen muß, damit eine deutliche Farbenänderung auftritt. In zahlreichen Gläsern dieser Art haben wir gefunden, daß die von Neodym hervorgerufene Farbenwirkung deutlich verschieden ist von der bei gewöhnlichen Natron-Kalkgläsern festgestellten. Ueber die Untersuchung der Wirkungen des Neodyms allein hinaus haben wir Neodym und geringe Prozentgehalte an Eisen in Gläsern verschiedener Art zusammengebracht und gefunden, daß eine gute Entfärbung in Borosilikatgläsern mit geringem Alkaligehalt eintritt, während sie in Kalkgläsern nicht gänzlich befriedigt.

Auf Grund dieser nachgewiesenen Tatsache erhielten wir nach Ueberwindung einiger Opposition das deutsche Patent. (5433a/A)

### Entgegnung: Neodym als Entfärbungsmittel.

Von Direktor Dr. Georg Jaeckel.

(Eingegangen: 4. November 1931.)

Herr Taylor hat in seiner Entgegnung angeführt, daß der von mir gewählte Glassatz nicht ein stark saures Glas entsprechend seiner Patentanmeldung gewesen sei, und daß ich daher nicht berechtigt gewesen sei, von meiner Versuchsreihe aus ein abfälliges Urteil über seine Patentanmeldung zu fällen. Dem muß ich entgegenhalten, daß der von mir gewählte Glassatz von:

70% SiO<sub>2</sub>, 12% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 18% Na<sub>2</sub>O  
tatsächlich unter sein Patent fällt.

Bei diesem Glas habe ich die normale physikalische Entfärbung gefunden und war daher zu meiner Stellungnahme berechtigt.

Nun habe ich neuerdings auf Grund der Einsendung des Herrn Taylor auch erheblich borsäure-reichere Gläser untersucht, und zwar ein Glas mit: 58% SiO<sub>2</sub>, 30% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 10% Na<sub>2</sub>O, 2% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Dieses Glas gibt allerdings nicht den üblichen grünlichen und grünlich-gelben Stich der Eisenfärbung, sondern es gibt einen bräunlich-grauen Farbstich. Dieser bräunlich-graue Farbstich, der viel intensiver ist als die sonst mit

2% Eisen erzielte Farbe bei Gläsern normaler Alkalität, und dessen Besonderheit noch durch Spektralaufnahmen in einer späteren Arbeit erforscht werden soll, reagiert auf den Neodymzusatz allerdings anders, als man es bei physikalischer Entfärbung erwarten sollte<sup>2)</sup>. Ein 2 mm starkes Plättchen dieses Glases, hintereinander geschaltet mit einem 2 mm starken Plättchen desselben Grundglases, aber mit 1% Neodym statt der 2% Eisenoxyd, ergibt eine andere Farbe als ein 4 mm starkes Plättchen des gleichen Grundglases mit dem Farbzusatz 1% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 0,5 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; und zwar ist die Farbe des Mischglases erheblich heller, so daß man an eine chemische Entfärbung glauben muß. Worauf sie beruht, ist noch dunkel und soll noch erforscht werden. Vielleicht kommt diese von der normalen Eisenfärbung gänzlich abweichende Färbung dem Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> zu, aber das ist, wie gesagt, noch eine

<sup>2)</sup> Zu dem Folgenden vergleiche man über die Methodik der Untersuchung die Ausführungen Jaeckels im Originalaufsatz, Glastechn. Ber., 8. Jg. 1930, S. 258 ff. (Anm. d. Schriftl.).

Vermutung. Für dieses stark saure Glas muß man also Herrn Taylor zustimmen, daß es sich um eine typisch andere Entfärbung handelt als bei der Entfärbung des gleichen Eisengehaltigen bei einem basischen Alkalikalkglas, wo wir ja eine rein subtraktive, physikalische Entfärbung haben.

Das Verdienst des Herrn Taylor scheint mir darin zu bestehen, daß er für die stark

sauren Borosilikatgläser, bei denen man mit den anderen meistgebräuchlichen Entfärbungsmitteln weniger Glück hatte, in dem halb vergessenen, Neodymoxyd ein brauchbares Entfärbungsmittel gefunden hat; dieses entfärbt hier chemisch eine andersartige, bräunliche Eisenfärbung, während es die grünliche Eisenfärbung der Kalkgläser nur physikalisch beeinflusst.

(5433b/A)

## Referate.

(Einteilung s. in Heft 1 dieses Jahrgangs, S. 42. — Das Zeichen □ bedeutet, daß die betr. Veröffentlichung in einem der nächsten Hefte der „Glastechn. Ber.“ besprochen werden wird.)

### 1. Geschichte des Glases.

1851 — Otto Schott — 1931. B. Sprechsaal, 64. Jg. 1931, Nr. 52, S. 967.

(S. a. Glastechn. Ber., 10. Jg. 1932, H. 1, S. 62 bis 63.) (5808/1)

**Das Trinkglas im Laufe der Zeiten.** (Le verre à boire à travers les ages.) Armand Baar, Ing. A. I. Lg. Rev. Belge Industr. Verr., 2. Jg. 1931, Nr. 16 und 17, S. 79 und 102.

In launiger Weise erzählt der Verf., wie Gott-Vater selbst als erster Töpfer gilt, weil er die Menschen aus Lehm formte, und führt nun seinerseits die Materie des Glases auf Adam und Eva zurück, da die Steine, die zur Zubereitung des Essens erhitzt wurden, sich unwillkürlich durch chemische Verbindungen mit Glasur überzogen hätten.

Aus Funden wissen wir, daß das Glas anfangs nur gegossen werden konnte zu Fläschchen, Schalen, Salbdöschen. Das eigentliche Trinkglas jedoch entwickelte sich erst seit der Erfindung des Glasblasens um die Zeit von Christi Geburt und steigerte sich schnell zu großer Mannigfaltigkeit. (Leider vermischen wir hier bei den historischen Ausführungen die Behandlung der Trinkglasformen, die sich in der merowingischen und karolingischen Zeit in Deutschland ausgebildet haben.) Baar geht dann bald auf die schönen Venediger Luxusgläser des 15. Jahrh. über, die in ihrer Grazilität und besonderen Leichtigkeit schon nach kurzem auch anderen Ländern zum Vorbild und als Anregung dienten. Je mehr jedoch diese Gläser mit der Zeit dem täglichen Gebrauch dienen sollten, je mannigfaltiger änderte sich auch ihre Form, indem sie sich den jeweiligen Landessitten und Getränken anpaßte. Es wird nun an Hand von sehr geschickt zusammengestellten Abbildungen die Entwicklung der Gläser in Frankreich vom 16. bis 18. Jahrh. aufgezeigt und besonders den Glasmachern von Altare in Südfrankreich mit Recht ein großer Einfluß zugeschrieben. — Sehr lustig mutet die Herleitung der sogenannten Trinkstiefel und Jagdgläser an. — Ferner schildert der Verf. mit viel Humor und großer Ausführlichkeit die verschiedenartigen Scherzgläser, die dem Trinkenden oft unliebsame Ueberraschungen, den Zuschauern dafür umso größere Heiterkeit verschafften.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß man sich durch diese überaus feinsinnigen, geistvollen und heiteren Ausführungen, obwohl sie keine streng historische Darstellung des Trinkglases geben, doch durchaus angeregt fühlen kann. Es bleibt nur noch zu wünschen, daß auch einmal von maßgeblicher Stelle tiefere historische Untersuchungen über dieses Thema ausgeführt würden. Ortlieb. (5007/1)

### 2. Physikalische und chemische Grundlagen der Glaserzeugung.

**Zur Kenntnis der Hydrate des Kalziumsulfats. I.** F. Krauss u. G. Jörns. Tonind.-Ztg., Bd. 54, Jg. 1930, Nr. 94, S. 1467—1468; Nr. 95, S. 1483—1484.

Zur Klärung der in der Literatur bestehenden Unstimmigkeiten über den Verlauf der Entwässerung von Gips verfolgen die Verf. den isobaren Abbau von  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (natürlich und gefällt) im Mikro-Eudiotensimeter. Es ergibt sich hierbei, daß der Uebergang vom 2- zum  $\frac{1}{2}$ -Hydrat bei  $59^\circ$  (7 mm Druck), d. h. bei niedrigerer Temperatur vor sich geht als derjenige vom Halbhydrat zum wasserfreien Salz. Gegenteilige Literaturangaben sind nach Ansicht der Verf. darauf zurückzuführen, daß die Wasserabgabe durch Komplex-, Kapillar- und Kristallisationskräfte verzögert wird, wodurch andere Ergebnisse vorgetäuscht werden.

Erhitzt man nämlich Gips bei langsamer Steigerung der Temperatur, so findet man bei  $73^\circ$  eine plötzliche Druckzunahme auf 23 mm. Geht man dann wieder auf  $20^\circ$  bzw.  $0^\circ$  zurück und baut erneut ab, so geht das 2-Hydrat bereits bei  $59^\circ$  in das Halbhydrat über.

Zur vollständigen Entwässerung des  $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  ist Erhitzen auf höhere Temperatur (zum Schluß auf  $220^\circ$ ) erforderlich. Der Uebergang findet allmählich ohne weitere Stufen statt. Weibke. (4623/2)

**Ueber die Untersuchung des Portlandzementes und seiner Bestandteile mit Hilfe von Dampfdruckmessungen.** F. Krauss u. G. Jörns. Zement, Bd. 19, Jg. 1930, Nr. 45, S. 1054—1055; Bd. 20, Jg. 1931, Nr. 14, S. 314—317; Nr. 15, S. 341—343.

Als Apparatur für die Verfolgung der Wasserabgabe beim Erhitzen von Zement wird das Mikro-Tensi-Eudiotensimeter verwandt. Der isobare Abbau wird bevorzugt, da im Falle des isothermen Abbaues bei hoher Temperatur infolge des hohen Druckes die Kondensation von Wasser nicht zu vermeiden ist, und andererseits bei niedriger Temperatur die Druckeinstellung zu langsam verläuft.

Die Abbaukurven der für den Zement in Frage kommenden Einzelverbindungen ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{CaCO}_3$ ;  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ;  $\text{SiO}_2$ ;  $\text{MgO}$ ;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) werden an Hand bekannter Arbeiten (vgl. z. B. das vorsteh. Ref.) erörtert.

Die Versuchsschmelzen wurden durch Erhitzen geformter Stäbchen im Knallgasgebläse hergestellt. Nach dem Pulvern, Abbinden mit Wasser und Trocknen an der Luft wurden die so erhaltenen Präparate dem Abbau unterworfen. Hydratisiertes  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  hatte 2  $\text{H}_2\text{O}$  gebunden, bei  $30^\circ$  und  $100^\circ$  sind Abbaustufen von  $\text{SiO}_2$ -Hydraten angedeutet, bei  $350$ — $400^\circ$  zeigt sich die Abbaustufe vom  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  zu  $\text{CaO}$ .  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  nahm 4,5  $\text{H}_2\text{O}$  auf und zeigte Stufen bei  $120$  und  $200^\circ$ . Letztere ist dem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zuzuschreiben; es treten 1,5 Mole Wasser aus. Der Uebergang  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  zu  $\text{CaO}$  bei  $350^\circ$  ist nur angedeutet. Eine Schmelze der Zusammensetzung  $8\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  band etwa 12 Mole  $\text{H}_2\text{O}$  und zeigte bis  $300^\circ$  eine große Zahl verwaschener Stufen, die von den Verf. als Anzeichen stabiler Verbindungen angesehen werden. Vier verschiedene Proben hydratisierter Zemente lassen viele, zum Teil verwaschene Stufen erkennen, stets tritt deutlich die Bildung von  $\text{CaO}$  in Erscheinung.

An m. d. Ref.: Eine sinnngemäße Anwendung des beschriebenen Arbeitsganges zur Untersuchung und