

Neodymbande ist in dieser Arbeit keine besondere Bedeutung beigemessen worden. Wenn auch die Verschiebungen der Absorptionsmaxima außerhalb der Meßfehler liegen, so erscheint doch bei Auswertung dieser Beobachtungen große Vorsicht geboten, da hier nur eine Bandengruppe untersucht wurde, und da nach Beobachtungen von F. Weidert sich die verschiedenen Banden des Neodyms verschieden verhalten. Auf diese Verhältnisse und auf die ausführliche Behandlung weiterer Gläser soll in einer späteren Arbeit eingegangen werden.

#### Zusammenfassung.

Das Ergebnis der vorliegenden Arbeit läßt sich dahingehend zusammenfassen, daß das Neodymoxyd ein geeigneter Indikator ist, um Schlüsse auf die Glaskonstitution zu ziehen. Die Schärfe seiner im Orange gelegenen Bande ist ein Maß für die molekularen Felder im Glase. Es ist zu unterscheiden, ob das Neodym nur in geringen Mengen in ein Glas eingeführt ist, oder ob es sich selbst schon wesentlich an der Glasbildung beteiligt.

Ruft man in einem Glase durch Einführung steigender Mengen Alkali größere Störungen hervor, so wird die Struktur der Absorptionsbande

verwaschener. In Bezug auf die Störwirkung verhalten sich die Alkalien untereinander so, daß die Störwirkung mit abnehmenden Ionenradien wächst. Dasselbe konnte von zweiwertigen Metallionen festgestellt werden. Hierbei ergab sich in Übereinstimmung mit W. Weyl, daß nicht allein der Ionenradius für die Stärke der Störung maßgebend ist, sondern daß auch die äußere Elektronenkonfiguration einen starken Einfluß ausübt.

Da die Störwirkung in Zusammenhang steht mit der Neigung zur Entglasung, so gilt in erster Annäherung, daß innerhalb einer Gruppe solche Gläser leicht entglasen, deren Absorptionsbanden verwaschen sind. Bei Steigerung des Neodymgehaltes ist ebenfalls eine Zunahme der Störwirkung zu beobachten, so daß neodymreiche Gläser nur eine geringe Struktur ihrer Absorptionsbande besitzen. Parallel mit dieser Störung konnte auch ein Abnehmen der Fluoreszenzfähigkeit beobachtet werden.

Die gute Eignung des Neodyms als Farbindikator läßt vermuten, daß weitere Untersuchungen über die Absorption der Neodymgläser, im besonderen unter Einbeziehung der grünen Banden, sowie über Fluoreszenz, interessante Ergebnisse liefern werden.

#### Schrifttum.

(1) F. Weidert: Das Absorptionsspektrum von Didymgläsern bei verschiedenartiger Zusammensetzung des Grundglases. Z. f. wiss. Photogr., **21** (1921/22), S. 254—264. (Ref. Glastechn. Ber., **6** (1928/29), S. 596.)

(2) W. Weyl: Optische Untersuchungen über die Konstitution von Lösungen und Gläsern. 18. Beiheft d. Z. d. Verein Dtsch. Chemiker, Berlin 1935. (34 S.) (Ref. Glastechn. Ber., **13** (1935), S. 438 f.)

(3) W. Weyl: Ueber die Konstitution des Glases. I. Glastechn. Ber., **10** (1932), S. 541—556.

(4) W. Weyl u. E. Thümen: Ueber die Konstitution des Glases. II. Glastechn. Ber., **11** (1933), S. 113—120.

(5) W. Weyl u. E. Thümen: Konstitution und Farbe der Chromgläser. Sprechsaal, Keramik, Glas usw., **66** (1933), S. 197—199. (Ref. Glastechn. Ber., **11** (1933), S. 213.)

(6) W. Weyl u. E. Thümen: Konstitution und Farbe der Urangläser. Sprechsaal Keramik, Glas usw., **67** (1934), S. 95—97. (Ref. Glastechn. Ber., **13** (1935), S. 62.)

(7) W. Büsser u. W. Weyl: Ueber die Konstitution des Glases. Naturwissenschaften, **24** (1936), S. 324—331. (Ref. Glastechn. Ber., **15** (1937), S. 70.)

(8) C. Runge: Ueber die Differentiation empirischer Funktionen. Z. f. Mathem. u. Phys., **42** (1897), S. 205 bis 213.

(9) Ellen Gschwind u. Walter Lohmann: Teilweise Aufhebung der Mittelwertbildung bei Meßinstrumenten. Z. techn. Phys., **14** (1933), S. 169—172.

(10) J. Halberstadt: Ueber das Diffusionsverhalten von Silber und Kupfer im Glas. Z. anorg. allgem. Chemie, **211** (1933), S. 185—194. (Ref. Glastechn. Ber., **12** (1934), S. 23.)

(11) V. M. Goldschmidt: Skrift d. Norske Vidensk. Akad. i Oslo, Math.-Naturwissenschaftl. Kl., Nr. 8, 1926.

(12) Pauling, s. O. Hassel: Kristallchemie (S. 25). Wissensch. Forschungsber., Naturwissensch. Reihe, XXXIII. (Leipzig 1934, Verl. Th. Steinkopff.)

(13) G. Heidtkamp u. K. Endell: Ueber die Abhängigkeit der Dichte und der Zähigkeit von der Temperatur im System  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ . Glastechn. Ber., **14** (1936), S. 89—103. (11 882)

DK 620.193.4 : 666.1.031.29 : 666.763.3 : 549.517.1 (045)

## Rubinbildung an einem zerstörtem Glasofenstein.

Von W. Büsser und W. Weyl.

[Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Silikatforschung, Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen 22. November 1937.)

Es wird an einem Beispiel gezeigt, daß der Angriff alkalihaltiger Schmelzen auf Sillimanit-Material zu einer Zerstörung des Sillimanits unter Bildung von Korund bzw. (in Gegenwart von Chromoxyd) von chromhaltigem Korund (Rubin) führt. Diese Rubinbildung wird an einzelnen Modellversuchen studiert, und zwar wird die Frage untersucht, wann die Einwanderung des Chroms in das Korundgitter erfolgt, welche Chrommengen zur Erzeugung der Fluoreszenzfähigkeit des Rubins nötig sind, und wie die Verhältnisse in Gegenwart größerer Mengen Alkali liegen.

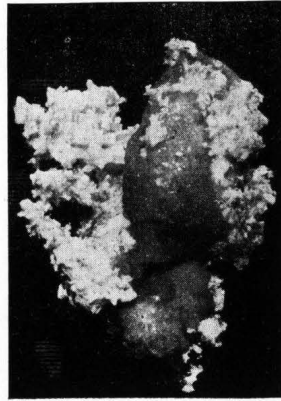
In einem sehr interessanten Vortrage über „Verschlackungsvorgänge im Glasofen außerhalb der Schmelze“ beschreibt H. Jebesen-Marwedel<sup>1)</sup> die starke Zerstörung von Silikasteinen durch einen versehentlich verwendeten tonerdereichen Mörtel

(Bild 1). Die Zerstörung wurde neben der üblichen Korrosionserscheinung dadurch besonders augenfällig, daß die Mörtelreste von leuchtend rosaroten Kristallaggregaten durchsetzt waren\*).

\*) Man trifft die Rosafärbung im allgemeinen da an, wo Sillimanitsteine durch Alkalistaub angegriffen und verschlackt werden. Der hier beobachtete Fall ist also nicht als Sonderfall zu bewerten.

<sup>1)</sup> H. Jebesen-Marwedel, Glastechn. Ber., **15** (1937), H. 4, S. 131—136.

Bild 1. Versehentlich zur Vermauerung von Silika verwendeter, sich durch intensiv rosa-lila Färbung verratender, tonerdereicher Mörtel zerstörte das gesamte Gefüge der Nachbarschaft. Die aus der Reaktion entstehende Schlacke „läuft aus“ und schmilzt weitere Teile ein.



Jebsen-Marwedel konnte aus diesen Beobachtungen den wichtigen Schluß ziehen, daß tonerdereiche Steine bzw. Mörtel nicht oberhalb einer Zone von Silikasteinen angeordnet werden sollen, damit sich nicht aus den ersteren in Verbindung mit dem alkalischen Flugstaub aggressive Schmelzen bilden. An Hand des Dreistoffsystems Alkali—Kieselsäure—Tonerde erklärt Jebsen-Marwedel, warum die Anordnung silikareichen Materials oberhalb Tonerde weniger gefährlich ist als die umgekehrte Reihenfolge.

Stücke des Mörtels von der Zerstörungsstelle, welche uns Herr Jebsen-Marwedel in dankenswerter Weise zur Verfügung stellte, boten ein interessantes Untersuchungsobjekt<sup>\*\*</sup>). In dreierlei Weise haben wir versucht, den Mechanismus der Zerstörung bzw. die Reaktion zwischen Sillimanitmörtel und Silikastein zu klären. Die auffällige Rosafärbung erinnert an diejenige, welche man häufig bei Korund beobachtet, der mit Spuren Chrom verunreinigt ist. Es handelt sich um eine Färbung, welche in der Natur beim Rubin und im Laboratorium beim synthetischen Rubin sowie bei technisch hergestellten Korund- und Sinterkorundmaterialien beobachtet werden kann. Charakteristisch für den Rubin bzw. für den chromhaltigen Korund ist seine starke, rote Fluoreszenz. Es ergab sich dann auch, daß die Mörtelstücke unter der Analysenquarzlampe mit Dunkelfilter dort leuchtend rote Fluoreszenz zeigten, wo rosafarbene Kristallaggregate eingesprengt waren. Die Lumineszenzanalyse machte es daher wahrscheinlich, daß wir es mit einer Zersetzung des sillimanithaltigen Materials unter Neubildung von Korund zu tun hatten. Eine derartige Reaktion ist in sofern wahrscheinlich, als wir wissen, daß die Mullitphase bei einer Temperatur von etwa 1800° inkongruent in Korund und eine kieselsäurereiche Glasschmelze zerfällt. Bowen und Greig<sup>2)</sup> haben diesen inkongruenten Zerfall zum ersten Male studiert, und später hat V. Skola<sup>3)</sup> gezeigt, daß unter be-

<sup>\*\*</sup>) Das Objekt wurde bereits von Herrn Prof. Eitel auf der Tagung der DKG in Hannover 1936 demonstriert [s. Ber. Dtsch. Keram. Ges., 18 (1937), S. 10].

<sup>2)</sup> N. L. Bowen und J. W. Greig, J. Amer. ceram. Soc., 7 (1924), S. 238.

<sup>3)</sup> V. Skola, Sklarsky Rozhledy, 13 (1936), Nr. 2 bis 5, S. 23; Keram. Rdsch., 45 (1937), Nr. 17—19, S. 188 (Ref. demnächst).

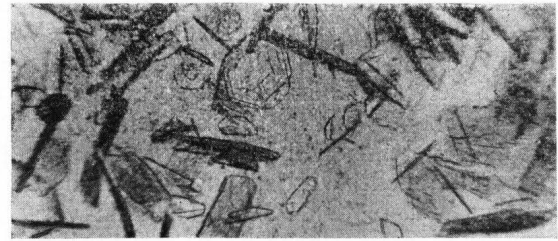


Bild 2. Korundkristalle in glasiger Grundmasse. Vergrößerung 40 $\times$ .

sonderen Bedingungen in Gegenwart von Alkali dieser Zerfall bereits bei Temperaturen von rd. 1400° stattfindet. Die Kenntnis dieser Reaktionen erklärt, warum sich im Glasofen Korund bilden kann. Die Gegenwart geringer Chrommengen ist wohl so zu erklären, daß das Rohmaterial des Sillimanitmörtels (Cyanit) chromhaltig war. Die chemische Ähnlichkeit zwischen Chromoxyd und Aluminiumoxyd bedingt, daß Chromoxyd in seinen letzten Spuren von der Tonerde kaum mehr abzutrennen ist. Man erkennt dies z. B. daraus, daß Gegenstände aus dem sonst sehr reinen Sinterkorund meist eine deutliche, rote Fluoreszenz zeigen. Der Fluoreszenznachweis des Chroms ist allerdings so empfindlich, daß man noch 10<sup>-3</sup> % Chromoxyd in einem klaren Korundkristall entdecken kann.

Die röntgenographische Untersuchung bestätigte die Vermutung, daß die rosagefärbten Anteile aus fast reinem Korund bestehen. Weiterhin zeigte sich, daß die anhängenden weißen Anteile in der Hauptsache aus Cristobalit mit geringen Mengen Tridymit bestehen, diese also zweifellos Reste eines Silikasteins darstellen. Ein Dünnschliff durch die Reaktionszone bestätigte diesen Befund ebenfalls (Bild 2).

Wir haben diese Gelegenheit benutzt, um uns einmal etwas mit diesem eigenartigen Fall der Rubinbildung im Glasofen zu befassen. Zunächst war bekannt, daß man den Rubin synthetisch dadurch herstellen kann, daß man nach dem Verneuil-Verfahren reine Tonerde mit Zusätzen von Chromoxyd schmilzt. Aus dem Schmelzfluß erstarrt ein Korundkristall, in dessen Gitter das Chromoxyd eingelagert ist.

Die Phasenverhältnisse der Mischkristalle zwischen Chromoxyd und Tonerde sind wiederholt Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen. Nach den

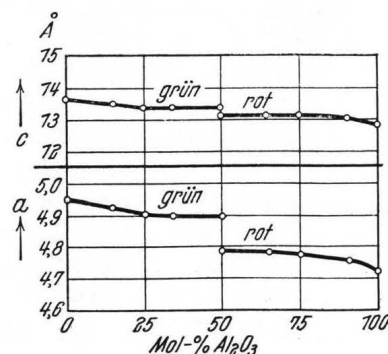


Bild 3. Achsenlänge der hexagonalen a-Achse und c-Achse der Mischkristalle zwischen Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. (Nach L. Passerini.)

Arbeiten von C. W. Stillwell<sup>4)</sup> und L. Passerini<sup>5)</sup> bilden Tonerde und Chromoxyd trotz weitgehender Aehnlichkeit ihrer Gitter bei den in Frage kommenden Temperaturen keine lückenlose Mischkristallreihe. Es existiert vielmehr auf der Tonerdesseite ein Gebiet anomaler Mischkristallbildung bis etwa 50 Mol-% Chromoxyd-einlagerung mit Gitterkonstanten, die nur wenig von der der reinen Tonerde verschieden sind (vergl. Bild 3). Diese Mischkristalle sind rot gefärbt. Umgekehrt existiert auf der Chromoxydseite ein Gebiet anomaler Mischkristalle, das ebenfalls bis etwa 50 Mol-% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reicht. Die Gitterkonstanten dieser Reihe sind ähnlich denen des reinen Chromoxyds. Diese Kristalle sind grün gefärbt.

Daß nach den Untersuchungen von v. Wartenberg und Reusch<sup>6)</sup> sowie von E. N. Bunting<sup>7)</sup> bei höchsten Temperaturen eine lückenlose Mischkristallbildung zwischen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vorzuliegen scheint, steht mit dem obigen Befund nicht in Widerspruch. Die Schließung von Mischungslücken bei höheren Temperaturen ist eine häufig beobachtete Erscheinung. Bei tieferen Temperaturen tritt jedenfalls Entmischung ein, wie dies durch die röntgenographische Bestimmung zweier Gitter und durch den auffälligen, diskontinuierlichen Farbwechsel von Grün nach Rot bei rd. 50 Mol-% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sichergestellt ist.

Die Beobachtungen an Sinterkorund zeigen, daß auch schon unterhalb der Schmelztemperatur eine Einlagerung von Chromoxyd unter Rubinbildung erfolgen kann. Es war daher zunächst unsere Aufgabe, einmal festzustellen, bei welchen Temperaturen eine solche Rubinbildung beginnt. Zu diesem Zweck wurde von einem reinen Aluminiumoxyd (Reagenz nach Brockmann, E. Merck) ausgegangen. An diesem Aluminiumoxyd, welches sich durch hohe Aktivität, also durch hohes Adsorptionsvermögen auszeichnet, wurden Chromionen angelagert und das Adsorbat auf verschiedene Temperaturen erhitzt.

25 g Aluminiumoxyd wurden mit Alkohol befeuchtet, dann 10 cm<sup>3</sup> einer ¼ n Chromnitratlösung zugegeben und unter Umrühren eingedampft. Das graugrüne Pulver wurde dann je ½ Std. auf verschiedene Temperaturen geglüht. Die geglühten Produkte zeigten folgende Farbe und Fluoreszenz:

- |  |                    |
|--|--------------------|
| 1. 600° rein gelb                                  | keine Fluoreszenz  |
| 2. 800° elfenbeingelb                              | „ „                |
| 3. 1000° grünlich-gelb                             | „ „                |
| 4. 1100° hell grünlich-weiß                        | Spuren Fluoreszenz |
| 5. 1200° i. d. Wärme graugrün,<br>i. d. Kälte rosa | leuchtend blaurot  |
| 6. 1250° unverändert, wie 5.                       | „ „                |

<sup>4)</sup> C. W. Stillwell, J. phys. Chem., **30** (1926), S. 1441.

<sup>5)</sup> L. Passerini, Gazz. Chim. Ital., **60** (1930), S. 544.

<sup>6)</sup> v. Wartenberg u. Reusch, Z. anorgan. allg. Chem., **207** (1932), S. 1.

<sup>7)</sup> E. N. Bunting, Bur. Stand. Res. Pap., **5** (1930), S. 325; **6** (1931), S. 947. (Ref. Glastechn. Ber., **9** (1931), S. 170; **10** (1932), S. 279.)

Die rein gelbe Farbe des wenig geglühten Präparates Nr. 1 beruht auf Chromi-Ionen. Wie wir aus den Absorptionsspektren von wässrigen Lösungen und Gläsern, welche Chromi-Ionen enthalten, wissen, besitzen diese einen ausgeprägten Höchstwert der Durchlässigkeit im Blaugrün, in Gläsern im reinen Grün. Beim Uebergang des hydratisierten Chromi-Ions zum Chromi-Ion im Glase verschiebt sich der Höchstwert der Durchlässigkeit von ungefähr 500 mμ auf 550 mμ. Eine ebensolche Verschiebung muß auch die Adsorption eines Chromi-Ions am Korundgitter hervorrufen, denn wie wir früher gezeigt haben, bedingt auch die Adsorption eines Chromophors eine spektrale Verschiebung<sup>8)</sup>. Die Verschiebung des Durchlässigkeitshöchstwertes, welcher für reines Chromoxyd im Grünen liegt, geht bis ins Gelbe, so daß das Präparat Nr. 1 eine rein gelbe Farbe besitzt. Das so am Korundgitter adsorbierte Chromoxyd stellt ein unbeständiges System dar, und mit zunehmender Temperatur können zwei Vorgänge beobachtet werden, welche sich unabhängig von einander vollziehen.

Der erste Vorgang besteht darin, daß die adsorbierten Chromoxydmoleküle sich zu Kristallkeimen zusammenlagern, d. h. es bildet sich, sobald die Platzwechselgeschwindigkeit genügend große Werte erreicht, ein eigenes Chromoxydgitter bzw. an den Grenzflächen von Chromoxyd und Tonerde ein tonerdearmer grüner Mischkristall. Dieser Vorgang setzt schon bei etwa 800° ein. Die Präparate Nr. 2 und 3 zeigen bereits die Bildung durch den Uebergang ihrer rein gelben Farbe in Grünlichgelb an.

Oberhalb 1000° macht sich ein anderer Vorgang bemerkbar. Chromoxyd und Aluminiumoxyd besitzen nunmehr beide eine solche Platzwechselgeschwindigkeit, daß sie in einander diffundieren können unter Bildung eines tonerde-reichen Mischkristalles Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, des Rubins. Die Rubinbildung verändert die Farbe von Grün nach Rot; als Uebergänge werden graugrüne Mischfarben beobachtet. Bei 1200° geglüht, zeigen die Präparate schon nach ½ Std. eine rein rosa Färbung und leuchtend blaurote Fluoreszenz. Bei der Betrachtung der Präparate ist zu beobachten, daß das Spektrum, also auch die Reflexionsfarbe eines Körpers, mit steigender Temperatur eine Verschiebung erleidet. So ist es zu erklären, daß die Mischkristalle Chromoxyd-Aluminiumoxyd, welche in der Kälte rot sind, mit zunehmender Temperatur eine grüne Farbe annehmen. Der Farbumschlag beruht, wie das in vielen Beispielen bekannt ist, auf einer Verschiebung der spektralen Absorption nach langen Wellen. Auch für den Rubin ist diese Verschiebung beobachtet und quantitativ gemessen worden. Beim Erwärmen von Zimmertemperatur auf 430° verschiebt sich eine Absorptionsbande von 550 mμ auf 570 mμ, gleich-

<sup>8)</sup> W. Weyl, Beiheft 18 der Zeitschriften des Vereins Dtsch. Chemiker, Jg. 1935. (Ref. Glastechn. Ber., **13** (1935), S. 438.)

zeitig findet eine starke Zunahme der Rotabsorption statt. Die Grünfärbung kommt dadurch zustande, daß ein Durchlässigkeitshöchstwert sich von  $470 \text{ m}\mu$  auf ungefähr  $500 \text{ m}\mu$  verschiebt.

Die Fluoreszenz des Rubins ist insofern von Interesse, als sie einen einzigartigen Fall darstellt, daß Chromoxyd ein Kristallgitter zur Fluoreszenz und Phosphoreszenz aktiviert. Es ist bisher nicht gelungen, die üblichen Phosphore, also die Sulfide von Zink, Barium, Calcium u. a., durch Chrom zu aktivieren. Wir haben aus diesem Grunde noch eine zweite Versuchsreihe durchgeführt, in welcher festgestellt werden sollte, welche Chromoxydmengen noch fluoreszenzfähige Mischkristalle liefern. Das Chromoxyd selbst zeigt bekanntlich keine Fluoreszenz.

Je 5 g aktives Aluminiumoxyd wurden mit steigenden Mengen Chromnitratlösung befeuchtet, eingedampft und  $\frac{1}{2}$  Std. auf  $1200^\circ$  geglüht. In dieser Weise wurde der Chromoxydgehalt zwischen 0,2% und 15% variiert. Das stärkste Präparat zeigt wieder eine deutliche Abnahme der Fluoreszenz, alle anderen fluoreszieren unter der Analysenquarzlampe mit Dunkelfilter leuchtend rot. Es läßt sich beobachten, daß die Fluoreszenzfarbe mit zunehmender Verdünnung bläulich wird, mit steigender Chromkonzentration aber gelblich-rot. Diese Veränderung der Fluoreszenzfarbe bei Veränderung der Konzentration ist ganz allgemein an fluoreszierenden Lösungen und Gläsern zu beobachten; es sei hier nur auf die Fluoreszenz der Cadmiumsulfidgläser verwiesen<sup>9)</sup>.

Auf Grund dieser Untersuchung war jedoch noch nicht unbedingt zu erwarten, daß eine Rubinbildung auch im Glasofen zustandekommt. Die Verhältnisse im Glasofen unterscheiden sich von den experimentellen Bedingungen ja dadurch, daß die Reaktionen in Gegenwart von Alkali erfolgen. Alkali besitzt

<sup>9)</sup> W. Weyl, Sprechsaal Keramik usw., 70 (1937), S. 578 (Ref. demnächst).

aber insofern einen Einfluß, als Tonerde imstande ist, dasselbe in ihr Gitter einzulagern und eine neue Kristallart zu bilden. Als man diese Kristallart zum ersten Male in Händen hatte, hielt man dieselbe für eine andere Modifikation der Tonerde und bezeichnete sie mit  $\beta$ -Korund. Später ergab sich jedoch<sup>10)</sup>, daß es sich um eine definierte Alkali-Tonerdeverbindung von der Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11 \text{Al}_2\text{O}_3$  handelt, welche also zum weitaus größten Teil aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  besteht. Es wurden in technischem Maßstab Schmelzen hergestellt, bei denen Tonerde unter Zusatz von Alkali und 5% bzw. 10% Chromoxyd elektrisch niedergeschmolzen wurde. Diese Schmelzsteine zeigten nun, daß aus dem Schmelzfluß zunächst  $\alpha$ -Korund, d. h. reine Tonerde, auskristallisiert ist, daß dieser aber Chromoxyd in sein Gitter eingelagert enthält. Der Rest der Schmelze bestand aus  $\beta$ -Korund; ein Teil des Al war auch hier durch Chrom isomorph ersetzt. Im Dünnschliff zeigte sich der auffällige Unterschied, daß der  $\alpha$ -Korund durch das eingelagerte Chrom tief rot mit einem Pleochroismus orangerot-blaurot gefärbt ist, während der  $\beta$ -Korund die übliche schwache Chromfärbung zeigt (Bild 4). Röntgenographisch zeigten die roten Teile das reine  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , die grünen das reine  $\beta$ -Korundgitter.

(11 856)

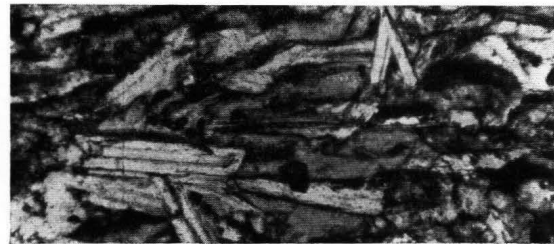


Bild 4.

Dünnschliff einer Tonerdeschmelze mit 10%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .  
Dunkle Kristalle: Rubin,  $\alpha$ -Korund mit Cr.  
Helle Kristalle:  $\beta$ -Korund, durch Cr schwach grün gefärbt.  
Vergrößerung: 80%.

<sup>10)</sup> C. A. Beevers und S. Brohult, Z. Kristallographie, 95 (1936), S. 472.

DK 546.92 : 542.49 : 666.11

## Die Benutzbarkeit von Platintiegeln für Arbeiten in reduzierender Atmosphäre.

Von Dr. K. W. Fröhlich, Hanau a. M.

(Aus dem metallkundlichen Laboratorium der G. Siebert G.m.b.H. in Hanau a. M. — Eingegangen 29. Nov. 1937.)

Im Schrifttum findet man häufig die Meinung vertreten, daß Platingerät bei Glühtemperaturen durch die Berührung mit Kohlenstoff oder kohlenstoffhaltigen Gasen zerstört würde<sup>1)</sup>. Gelegentlich findet man auch die Begründung dafür angegeben; es sollen sich bei dieser Gelegenheit Platinkarbide bilden, die eine Versprödung des Werkstoffes und damit eine hohe Empfindlichkeit gegen mechanische Beanspruchungen veranlassen sollen.

Diese durch keinerlei eindeutige experimentelle Angaben gestützte Auffassung hat sich bei

näherer Untersuchung in unserem Laboratorium als nicht hieb- und stichfest erwiesen, zum mindesten nicht in Bezug auf das meist in Frage kommende reduzierende Gas, das Kohlenoxyd. Es hat sich sogar einwandfrei zeigen lassen, daß Tiegel aus Spezial-Geräte-Platin viele Stunden lang in Holzkohlepackung bei Temperaturen von beispielsweise  $1250^\circ$  geglüht werden konnten, ohne irgendeine Beeinträchtigung ihrer mechanischen oder sonstigen Eigenschaften zu erfahren.

Ferner konnte in einer Atmosphäre aus rund 88% Stickstoff und 12% Kohlenoxyd Glas geschmolzen und die Schmelze 8 Stunden auf

<sup>1)</sup> Zum Beispiel F. E. Carter, Trans. Amer. electrochem. Soc., 43 (1923), S. 400.