

DK 666.1.031.1:669.231

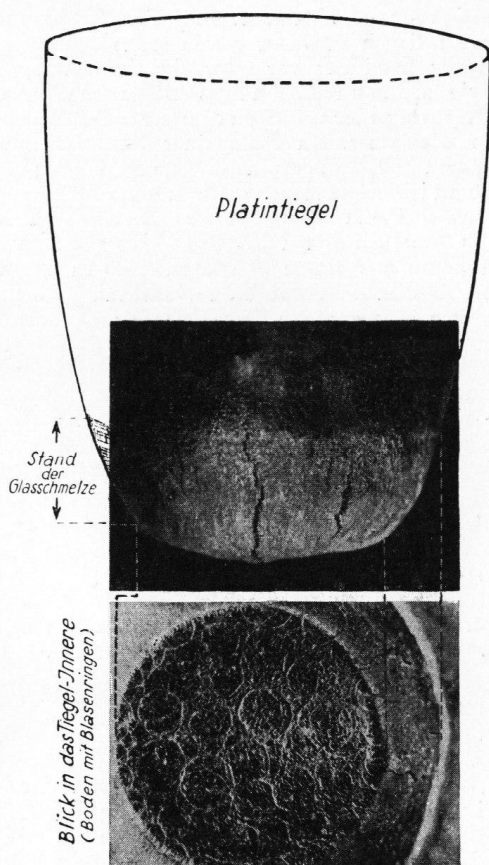
Gefährdung von Platin durch reduzierende Glasschmelzen.

Die reduzierende Behandlung von Platin in einer Ofenatmosphäre, die CO enthält, gilt trotz einiger Bedenken, die bestanden, als harmlos und das Edelmetall nicht gefährdend¹⁾. Tatsächlich läßt sich das Platin für sich allein auch eine langandauernde Behandlung in CO-haltigen Gasen ohne irgendwelche Schädigung gefallen.

Bei der Untersuchung von sulfathaltigen Glasschmelzen ist man oft auf reduzierende Atmosphäre angewiesen, wenn man sie den technischen Bedingungen angleichen will. Im allgemeinen enthalten normale Kalk-Natron-Silikat-Gläser keine Bestandteile, die dem Platin gefährlich werden könnten, worauf K. W. FROEHLICH²⁾ ausdrücklich hingewiesen hat. Doch wird in dieser Mitteilung schon eine gewisse Einschränkung gemacht, wenn die Gläser Arsen, Zinn, Phosphor und ähnliche Verbindungen enthalten, die durch Kohlenoxyd reduziert werden können.

Ein neuerdings vorliegender Fall gibt Veranlassung, das Gewicht dieser — damals noch unbestimmt formulierten — Einschränkung hervorzuheben und die Unbedenklichkeit der Durchführung reduzierender Versuche im Platintiegel, bei denen es auf die Reinheit der Schmelze ankommt, gehörig einzuschränken.

Ein neuer Tiegel wurde, soweit der Glasstand reichte, in $4 \times 4 = 16$ Stunden Behandlung bei 1000°C brüchig und völlig unbrauchbar. Die eingetretene Korrosion muß als



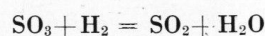
ungewöhnlich stark angesprochen werden. Um der eigentlichen Ursache auf die Spur zu kommen, sind folgende Beobachtungen wichtig:

¹⁾ K. W. FROEHLICH: „Über die Beständigkeit von Platin bei erhöhter Temperatur“; Degussa-Metallberichte, Frankfurt/M. (1941), S. 106 u. f.

²⁾ K. W. FROEHLICH: „Die Benutzbarkeit von Platintiegeln für Arbeiten in reduzierender Atmosphäre“; Glastechn. Ber. 16 (1938), Nr. 2, S. 60.

1. Das nicht von Glas berührte Metall ist ganz einwandfrei und blank geblieben; das Glas hat also das Metall nicht angegriffen.
2. Der gesamte Berührungsbereich der Glasschmelze (nicht nur die innen scharf hervortretende „Spülkante“, vergl. die untere Bildhälfte) ist zerstört; die Korrosion muß also vom Glase ausgegangen sein.

Da dasselbe Glas aber oxydierend unbedenklich in Platin erschmolzen werden kann, muß es in seiner gesamten Berührungsfläche mit dem Platin durch die reduzierende Ofenatmosphäre eine Veränderung erlitten haben. Ein CO-Überschuß ist bei der unvollständigen Verbrennung eines Koksofen- oder Leuchtgases, was selten beachtet wird, fast immer von Wasserstoff begleitet. Von diesem ist bekannt, daß er ziemlich leicht durch Platin diffundiert³⁾. Die Ofenatmosphäre wurde daher außer auf CO auch auf H₂ untersucht. Tatsächlich wurden neben etwa 3% CO auch H₂ in mindestens gleicher Menge festgestellt. Dieser Wasserstoff tritt also als Reduktionsmittel zum CO hinzu und erweitert möglicherweise den Kreis der einer Reduktion zugänglichen Bestandteile der Schmelze. Er muß — durch das Platin eintretend — Bestandteile des Glases in korrodierende verwandelt haben. Dafür spricht, daß die Blasenbildung im Glase im Sinne von



(übrigens auch bei einer Tropfenschmelze auf Platinblech³⁾) am Grunde der Schmelze, auf dem Boden, einsetzt. Dahin kann das reduzierende Glas nur durch Diffusion gelangen.

In der bereits angeführten Mitteilung²⁾ wird nun auch noch ein Verdacht auf das Verhalten freier Kieselsäure unter reduzierenden Bedingungen gelenkt wegen der Gefahr einer Bildung von schädlichen Pt-Siliziden. In dem vorliegenden Fall deuten die Umstände darauf hin, daß an der Zerstörung des Platins zum mindesten solche Pt-Silizide mitgewirkt haben können und möglicherweise erst durch die Gegenwart von Wasserstoff zustande kamen.

Die Untersuchung des zerstörten Platins ergab dann auch neben einer festgestellten Arsenaufnahme einen Siliziumgehalt der den zu erwartenden übertraf.

Es ist also festzuhalten, daß die Empfindlichkeit des Platins gegen Arsen tatsächlich doch sehr groß ist; so groß, daß schon recht geringe Mengen, wie sie zum Aufhellen des Farbstiches benutzt werden, genügen, um bei reduzierender Atmosphäre das Platin zu verderben. Damit scheidet allerdings schon ein großer Teil von Gläsern aus, um sie reduzierend in Platin behandeln zu können. Darüber hinaus ist aber auch die Gegenwart von H₂ in reduzierender Atmosphäre als weiteres Moment in Betracht zu ziehen, von dem möglicherweise eine früher²⁾ schon angedeutete zusätzliche Gefährdung des Platins ausgeht. Der Wasserstoff verschafft sich durch die Platinwand hindurch Zutritt zum Schmelzgut und könnte durch die Bildung von Platinsiliziden über das von CO bewirkte Maß hinaus an der Korrosion beteiligt sein. Damit ist die reduzierende Behandlung einer Glasschmelze im Platintiegel also doch nur in seltenen Fällen als unbedenklich zu betrachten, im übrigen aber mit erheblicher Gefahr für das kostbare Metall verbunden. — Es bleibt bei solchen Gelegenheiten wenig anderes übrig, als trotz der Gefahr einer Beeinflussung des Glases durch geringe Mengen gelösten Materials in keramischen Tiegeln zu arbeiten.

H. JEBSEN-M. (17337)

³⁾ Bei Tropfenschmelzen auf Platinblech zeigt sich oft, daß das Platin, wo es durch die entstandenen Blasen am Grund des Tropfens freigelegt wird, einen blauen Anflug annimmt. Dieser ist gegen Säuren unempfindlich, aber verfliegt sofort bei Erwärmen nach der Entfernung des Glases d. h. unter Luftzutritt. Er muß den Umständen nach als Schwefel in einer blauen Modifikation angesprochen werden. Daß eine solche besteht, ist bekannt. Daß Schwefel in Verbindung mit Silikaten blau vorkommen kann, ist ebenso bekannt. Die gelegentlichen Beobachtungen von Blaufärbungen an den Steinen von Glasschmelzöfen wurden auch schon als Ultramarinbildungen angesprochen (Sprechsaal Keramik usw., 71 (1938), Nr. 2, S. 33). Die Reduktion des SO₃-Restes im Glase ginge demnach bis zum Schwefel. Die auffallend starken Korrosionsringe, die die entstehenden Blasen im Bodenstück hinterließen, würden dann davon herrühren, daß die Korrosion bevorzugt an ihren Rändern eingesetzt hat, d. h. dort, wo SO₃ aus dem Glase herausreduziert wurde und der Wasserstoff Gelegenheit hatte, in die freigewordenen Lücken des Kieselsäure-Gerüsts einzudringen, um ihm Sauerstoff zu entziehen.