

Bild 2. Farborte für SCHOTTsche Farbgläser im MAXWELLSchen Dreieck. Aenderung des Farbtones mit der Dicke.

Linien entsprechen, mit Einzelgläsern nicht erzielt werden können, was schon früher dazu geführt hat, Monochromatisierungsfilter für die Na-Linien oder die nahegelegenen Linien des Quecksilbers durch organische Farbstoffe zu erzeugen. Ähnliches gilt für den Bereich um 490 m μ , in dem die blaugrüne Quecksilberlinie die Wasserstofflinie F und die entsprechende Heliumlinie sich finden. Umso geeigneter ist aber die Darstellung bei Glaskombinationen, deren Absorptionsspektrum meist allmählichen Abfall zeigt und daher Aenderungen des Filterschwerpunktes leicht unterliegt.

Zunächst ist zu beachten, daß bei subtraktiver Farbmischung der Mischpunkt nicht auf der Verbindungslinie der Farbpunkte der beiden Gläser im Farbdreieck liegt. Für die beiden Gläser GG 11 und UG 3, die als nahezu komplementär zu betrachten sind, deren Farbpunkte also auf einer durch

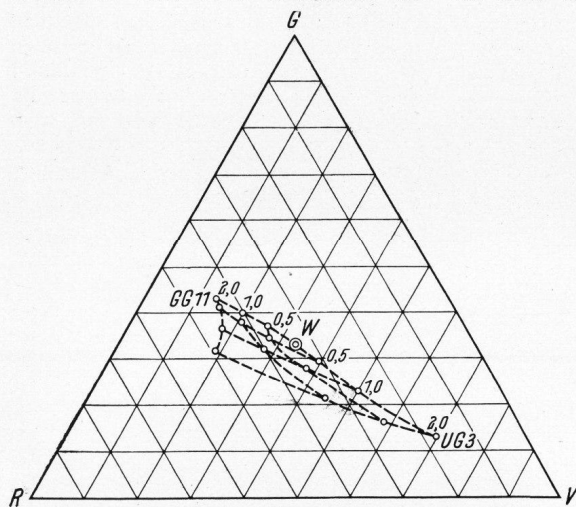


Bild 3. Farborte für Farbglaskombinationen. Erhöhung der Sättigung bei subtraktiver Wirkung.

den Weißpunkt W gehenden Geraden liegt (Bild 3), ergeben sich, wenn man die drei Dicken 0,5, 1,0 und 2,0 mm zugrunde legt, neun Kombinationen, deren Farbpunkte in Bild 3 eingetragen sind. Je größer die Dicke der Filter gewählt wird, desto stärker ist die Aenderung des Farbtones, weil die Seiten des Dreiecks mit der Grundlinie, die durch die Farbpunkte der Einzelgläser dargestellt ist, mit zunehmender Dicke der Farbgläser wachsen und überdies die durch die Mischpunkte dargestellten gekrümmten Seiten der entstehenden Dreiecke ebenfalls wachsen.

Grundsätzlich ist es daher möglich, durch subtraktive Mischung von Komplementärfarben alle eine Hälfte des Farbkreises erfüllenden Farben zu erzielen.

3. 6. 1942. Hans SCHULZ, Wetzlar. (15 449)

DK 620.192.7 : 666.1.031.295

Ein Fall totaler Zerstörung von Wannensbodensteinen durch ihre geringe Verunreinigung.

Der Befund, von dem hier auszugehen ist und gegen dessen Mitteilung die Bedenken der betroffenen Hersteller in dankenswerter Weise fallen gelassen wurden, geht aus Bild 1

hervor. Der Boden einer Hohlglasschmelzwanne war aus Wannensblöcken gleicher Herstellungsart und Lieferung zusammengesetzt worden. Während der Schmelzreise ergab sich an einzelnen Stellen eine ungewöhnlich starke Abnutzung der Bodensteine, die nach der Zeit von nur wenigen Wochen zur akuten Durchbruchgefahr wurde und zwangsläufig die Stilllegung der Ofenanlage herbeiführte, deren Produktion stark von Blasen durchsetzt war. Die Untersuchung des Wannensbodens ergab, daß einzelne der Bodensteine einer hochgradigen Zerstörung zum Opfer gefallen waren, ohne daß die angrenzenden Blöcke wesentlich in Mitleidenschaft gezogen waren. Diese waren noch nahezu in voller Stärke erhalten, während die anderen, wie das Bild 1 zeigt, bis auf eine schwache Bodenwand aufgelöst waren. Die Berührungsfläche mit dem Glas war außerdem deutlich von derjenigen der normalen Steine unterschieden; sie war stark schaumig, teilweise bräunlichgrau verfärbt und schlierig. Der Verdacht war also offensichtlich naheliegend, daß der Grund zu diesem Vorgang in den betr. Steinen selbst gelegen sein mußte. Um ihn zu suchen, wurden Bruch- und Schlißflächen beider Steinarten miteinander verglichen. In den leicht zerstörten Steinen konnten in loser Verteilung kleine graue bis grünlichblaue Flitter nachgewiesen werden, die sich auf Grund näherer Untersuchung als aus Siliziumkarbid SiC bestehend erwiesen. Dieser Körper war zweifellos unabsichtlich in das Material hineingelangt, denn SiC reagiert bekanntlich mit Bestandteilen der Gläser unter lebhafter Zersetzung und CO₂-Abgabe.

Es war nur noch der Frage nachzugehen, woher die als Verunreinigung zu bezeichnende geringe Beimengung stammte. Das Ergebnis dieser Nachforschung war ebenso einfach wie lehrreich: In dem Herstellungsbetrieb arbeiten Zerkleinerungsmaschinen für verschiedenartige grobkeramische Massen, darunter auch zeitweise für Karborund. Bei der Umstellung von einem solchen Material zum anderen war verabsäumt worden, die Maschine einer gründlichen Reinigung zu unterziehen. Die in ihr noch enthaltenen SiC-Teilchen wurden also beim Durchsatz von Schamottmassen diesen in feiner Verteilung beigemischt. Jedes einzelne dieser Teilchen bildete



Bild 1. Einzelner völlig zerstörter Bodenstein im Verband mit anderen unbeschädigten Steinen.

nun in Berührung mit der Glasschmelze den Ausgangspunkt für einen Zerstörungsprozeß. Nicht nur, daß der SiC-Einschluß sich rasch unter der Einwirkung von Glas zersetzt und den von ihm eingenommenen Raum nun dem fortschreitenden Angriff freigibt; die von ihm ausgehende heftige Gasentwicklung wirkt geradezu sprengend auf die Umgebung und vertreibt rasch die sich in der Umgebung bildende Schlacke. Auf diese Weise ergibt sich eine völlige Zermürbung der Struktur, die man auch bildlich verfolgen kann:

In Bild 2 ist ein Schnitt durch die Grenzfläche Glas/Stein gelegt. In der Objektebene liegt nur das Steinmaterial, alle Einzelheiten in der anhaftenden Glasmasse liegen außerhalb der Scharfeinstellung; die darin enthaltenen Blasenbildungen wurden daher durch zeichnerische Umrandung angedeutet. Man erkennt, abgesehen von einer ohnehin schon starken Zerklüftung der Grenzfläche, das tiefe Sicheinfressen der Glasmasse in Buchten und Kanäle, die davon ausgeweitet werden. Namentlich an der mit weißem und schwarzen Pfeil bezeichneten Stelle ist schon ein Porenkanal bis in die Tiefe aufgeschlossen.

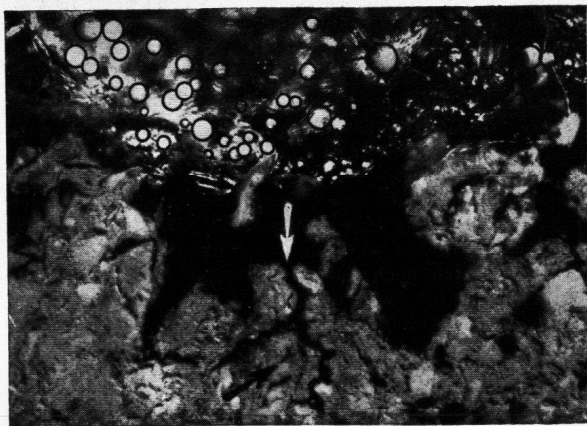


Bild 2. Schaumige Verschlackung der Grenzfläche Stein/Glas. — Aufschliffung von Porenkanälen (weißer Pfeil).

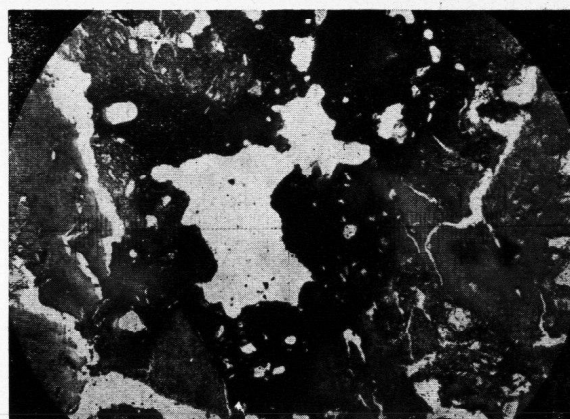


Bild 3. Bereich eines SiC-Flitters im Dünnschliff bei stärkerer Vergrößerung: Lochbildung durch Vergasung, Einschmelzen der Umgebung (runde Poren) und Infiltration der Schlacke.

Es ist nur noch eine Frage kurzer Zeit, bis sich die beiderseits gelegenen Steinteilchen ablösen und ebenfalls eingeschmolzen werden oder abtreiben.

Die ganze verheerende Wirkung des Einschlusses schmelzpunktniedrigerer Bestandteile in einem sonst hochfeuerfesten Baustoff zeigt das Bild 3, die Mikroaufnahme eines Dünnschliffes. Am Rande liegt noch unverändertes Gefüge des Steines. In der Mitte hat die Reaktion mit dem Fremdkörper bereits ihre Wirkung getan. Die Umgebung des durch Blähung

aufgeweiteten Loches zeigt eine Infiltration mit dem Schlackenstein, dessen verflüssigende Wirkung sich an der Abrundung aller Hohlräume im Bereich der dunklen Stellen zu erkennen gibt. Die hundert- und tausendfache Vervielfältigung eines solchen Vorganges führte den in Bild 1 dargestellten Schaden herbei.

Aus dem Laboratorium der DEUTSCHEN LIBBEY-OWENSGES. F. MASCH. GLASHERSTELLUNG A.-G. (Delog), Gelsenkirchen-Rotthausen. 24. 6. 1942. H. Jebesen-M. (15 553)

Referate.

(Einteilung s. in Heft 1 dieses Jahrganges, S. 18. — Das Zeichen □ bedeutet, daß die betr. Veröffentlichung in einem der nächsten Hefte der „Glastechn. Ber.“ besprochen werden wird.) — Die halbfetten Zahlen rechts über jedem Referat bzw. Zitat geben die Einteilung nach der Dezimalklassifikation (DK) an; Näheres s. in Heft 1 des 13. Jg. 1935, S. 16—17, und in den Inhaltsverzeichnissen der letzten Jahrgänge.

2. Physikalische und chemische Grundlagen der Glaserzeugung.

DK 533.7

Die Kinetik chemischer Gasreaktionen. H. J. SCHUMACHER. Z. Elektrochem., 47 (1941), Nr. 10, S. 673—680, 4 Abb., 6 Tab. — Es wird eine zusammenfassende Darstellung der jetzigen Kenntnis der Kinetik von Gasreaktionen gegeben. Das Gebiet wird in die beiden Hauptgruppen, einfache und zusammengesetzte (Folge- oder Ketten-) Reaktionen unterteilt. Während bei den einfachen Reaktionen die Anzahl der Endprodukte gleich der Anzahl der abgelaufenen chemischen Prozesse ist, trifft dies bei den Kettenreaktionen nicht zu, und es läßt sich bei diesen die Entstehung der Endprodukte durch keine Bruttogleichung wiedergeben. — Die einfachen Reaktionen können uni-, bi- und trimolekularer Natur sein, und es werden zahlreiche Beispiele für diese Reaktionsarten gegeben. — Die Kettenreaktionen besitzen neben theoretischer besonders große technische Bedeutung. Zu ihrer Aufklärung ist die Kenntnis der ablaufenden einfachen Reaktionen notwendig. Sie unterscheiden sich von den einfachen Reaktionen einmal durch die gebrochenen Exponenten ihrer Reaktionsordnung, zum anderen durch ihre Empfindlichkeit gegen geringe Fremdzusätze (ferner Gefäßmaterial, Druck). Zum Schluß werden die bei Kettenreaktionen möglichen Explosionen besprochen (Kettenverzweigung, Aktivierung durch entstandene energiereiche Moleküle).

K. Rehm. (15 374/2)

DK 545.81 : 546.32

Die Bestimmung kleiner Kalimengen mit einfachen Mitteln. F. A. UHL. Z. analyt. Chem., 123 (1942), S. 322—333. — Nach Ueberprüfung anderer Arbeitsvorschriften wird die Fällung als Kaliumkobaltnitrit $K_3[Co(NO_2)_6]$ und die kolorimetrische Bestimmung des Kobalts mittels Rhodanid in acetonhaltiger Lösung empfohlen. Hierzu werden 2,00 cm³ der Lösung neutralisiert (Phenolphthalein), mit einigen Tropfen 0,1 n HCl angesäuert, mit 2 cm³ Natriumnitritlösung, 1 cm³ Kobaltlösung und 1 cm³ Pufferlösung¹⁾ versetzt, umgerührt und nach 15 Minuten zentrifugiert. Der dreimal mit je 4 cm³ „Waschlösung“²⁾ gewaschene Niederschlag wird in 0,5 cm³ 20%iger HCl unter

¹⁾ Reagenzien: Natriumnitritlösung: in 200 cm³ wäss. Lösung 100 g pulv. NaNO₂ kalt gelöst. Kobaltlösung: in 100 cm³ wäss. Lösung 25 g Co-Nitrat; Pufferlösung: 40 cm³ gesätt. Na-Acetatlösung + 10 cm³ Eisessig; Waschlösung: 10 g Na-Acetat und 10 cm³ Eisessig im Liter.

²⁾ LERCH, ASHTON u. BOGUE, J. Res. Nat. Bur. Stand., 2 (1929), S. 715.

Erwärmen gelöst. Nach Verkochen der Stickoxyde wird 1 cm³ frische, gesättigte Na-Pyrophosphatlösung und 1 cm³ 60%ige Ammonrhodanidlösung (in 10 cm³ wäss. Lösung 60 g NH₄CNS) zugegeben, mit Wasser auf 5 cm³ und dann mit Aceton auf 10 cm³ aufgefüllt. Die sehr haltbare Färbung wird in einem Kolorimeter mit einer Standardlösung verglichen (Filter S 60). Bei größeren Kaligehalten ist vorher entsprechend zu verdünnen. Die Genauigkeit ist auch dann noch größer als die der Perchloratmethode.

K. Rehm. (15 404/2)

DK 546.41-31 : 546.623-31 : 546.412.26 : 546.212

Das quaternäre System CaO-Al₂O₃-CaSO₄-H₂O bei 25° C. (The quaternary system CaO-Al₂O₃-CaSO₄-H₂O at 25° C.) F. E. JONES. Trans. Faraday Soc., 35 (1939), Nr. 12, S. 1484 bis 1510, 11 Abb., 13 Tab. — Die Arbeit ist von grundlegender Bedeutung zur Erkenntnis der Reaktionen bei der Einwirkung von sulfathaltigen Wässern auf Portlandzement, sowie der Rolle, welche der Gipszusatz auf den erhärtenden Zement ausübt. Schon vordem war erkannt worden¹⁾, daß sich dabei ein dem Ettringit entsprechendes, nadelig ausgebildetes Doppelsalz des Tricalciumaluminates mit CaSO₄ bildet, welches der komplizierten Formel $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ entspricht. Ein sulfatärmeres Salz $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$ (hexagonale Tafeln) wird daneben beobachtet. — Zur Klärung der Bildungsbedingungen dieser Sulfataluminate (nicht „Sulfoaluminat“, wie oft unzutreffend in der Literatur angegeben wird. — D. Ref.) untersuchte JONES nach Art der bekannten VAN'T HOFF'schen Salzgleichgewichte das „reziproke Salzsystem“ (Ca²⁺, Al³⁺) — (OH⁻, SO₄²⁻) bei 25° C. Die Untersuchung wird außerordentlich erschwert durch die dem Zementchemiker bekannten, sehr hartnäckigen Uebersättigungserscheinungen des Kalkhydrats in wässriger Lösung; die Ergebnisse dieser Arbeit sind diesbezüglich nur auf die wirklichen Gleichgewichtskonzentrationen mit kristallisiertem Ca(OH)₂ bezogen. Ferner ist zu berücksichtigen, daß das Tonerdehydrat in der metastabilen Phase des Hydratgeles recht haltbar ist, und nur schwer in die stabile Kristallart Al(OH)₃ (Hydrargillit) übergeführt werden kann; demzufolge verzichtete der Verf. bewußt auf die wirklichen Gleichgewichte mit der stabilen Kristallart, so daß die Ergebnisse in diesem Punkte den metastabilen Gleichgewichten zukommen. — Die experimentelle Durchführung der sehr umfangreichen Arbeit entspricht in allen wesentlichen Zügen der üblichen Bestimmung von Salzgleichgewichten aus wässriger Lösung, unter besonderer Berücksichtigung der Trägheit der Reaktionen und