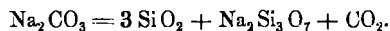


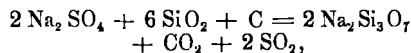
Reductions- und Oxydationsvorgänge im schmelzenden Glase.

Von Dr. Gustav Rauter.

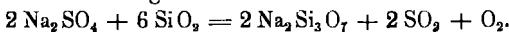
Wie die Constitution des Glases und der zusammengesetzten Silicate überhaupt noch wenig aufgeklärt ist, so sind auch die Vorgänge, die sich innerhalb der Schmelze abspielen, aus der das fertige Glas hervorgehen bestimmt ist, noch wenig bekannt. Ziemlich einfach liegen hier freilich die Verhältnisse beim Sodglas, das ist bei dem mittels Soda erschmolzenen Glase, bei dem man wohl das Stattfinden folgender Gleichung ohne Irrthum annehmen darf:



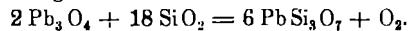
Jedoch beim Sulfatglas (auch mitunter Calcinglas genannt), das mit Hülfe von Natriumsulfat hergestellt wird, ist die Sache unübersichtlicher. Zwar stellt man hier die allgemeine Formel auf:



aber in der That kann diese Gleichung nur einen Theil der sich beim Schmelzen des Sulfatglases abspielenden Vorgänge wiedergeben, da man in Wirklichkeit nicht so viel Kohle zu dem Glase zuzusetzen pflegt, als ihr entsprechen würde. Der Zusatz der Kohle erfolgt, wie nebenbei bemerkt sein mag, bei besseren Gläsern als Holzkohle, bei geringeren Sorten aber als Kokspulver; auch Graphit findet zum Theil Anwendung. Man muss annehmen, dass auch ohne Mitwirkung der Kohle eine theilweise Zersetzung des Natriumsulfates unter dem Einflusse der vorhandenen Kieselerde stattfindet, und dass dabei gleichzeitig Sauerstoff frei wird, nach der Gleichung:



Der Vorgang ist in diesem Falle ähnlich der Art und Weise, wie die zum Erschmelzen des Bleiglases verwendete Mennige in das Glas aufgenommen wird:



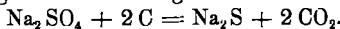
Die bei der Zersetzung des Sulfates in den Glasöfen freiwerdende schweflige Säure entweicht mit den Feuerungsgasen in die Luft. Man kann sich ausdenken, welche ungeheure Mengen von schwefliger Säure auf diese Weise schon der Atmosphäre zugeführt worden sind, und man wird sich jedenfalls wundern, dass man noch kaum ernstliche Klagen darüber gehört hat, dass die Feuerungsgase der Sulfat benutzenden Glashütten dem Pflanzenwuchs der Umgegend schädlich geworden sind. Dies ist darauf zurückzuführen, dass diese Feuerungsgase die Öfen ausserordentlich heiss verlassen, dass sie in Folge

dessen sofort in die höchsten Luftschichten aufsteigen und hier sich alsbald bis zu einem unschädlichen Grade verdünnen. Denn wie Wislicenus es auch in dieser Zeitschrift (Jahrgang 1901, Heft 28, Seite 689—713) ausgesprochen hat, kommt es weniger auf die absolute Menge schwefliger Säure an, die eine gewisse Feuerung in die Luft entsendet, als vielmehr auf ihren Verdünnungsgrad; Feuerungsgase oder Luft mit weniger als 0,0002 Volumprocents schwefliger Säure sind thatsächlich als völlig unschädlich selbst für solche Pflanzen anzusehen, die sonst gegen sie äusserst empfindlich sind. Zwar verweist Wislicenus die Glashütten, die Sulfat verarbeiten, in die höchste Gefahrenklasse der Rauchschäden, aber diese Hütten werden doch, nach der Seltenheit der deswegen laut werdenden Klagen zu schliessen, wohl nur in wenigen Fällen thatsächlich so schädlich wirken, wie sie es allerdings beim Zusammentreffen einer Reihe von ungünstigen Umständen thun könnten.

Die hier stattfindende Art und Weise der Reduction des Natriumsulfates besteht darin, dass der in ihm enthaltene Schwefel aus dem sechs- in den vierwerthigen Zustand übergeführt wird; jedoch bei geeigneter Leitung des Reductionsverfahrens tritt noch eine andere Art und Weise der Reduction des Natriumsulfates auf, wobei dieses derartig zerlegt wird, dass der in ihm enthaltene Schwefel nicht in den vierwerthigen, sondern gleich in den zweiwerthigen Zustand übergeführt wird, aber nicht aus dem Glase verschwindet, sondern darin bleibt. Dies sind die Vorgänge, die sich abspielen, wenn man das Natriumsulfat nicht als Natronquelle schlechthin benutzen will, sondern wenn man es zur Erzielung einer Gelbfärbung des Glases verwendet. Es ist dies die sog. Gelbfärbung des Glases mittels Schwefel, wie man sich ausdrückt. Schon diese Bezeichnung giebt eine Andeutung darüber, um welche Vorgänge es sich hier eigentlich handelt, während allerdings die auch öfters anztreffende Bezeichnung: Gelbfärbung mittels Kohle es erkennen lässt, dass man an manchen Orten die Wirkungen der beiden hier angewendeten Stoffe miteinander verwechselt. Wie aber diese Umsetzungen im Einzelnen verlaufen, darüber gab man sich wenig Rechenschaft, zumal es natürlich nicht so einfach ist, eine glühende Glasschmelze durch von Zeit zu Zeit gezogene Proben in ihrem Verlaufe ebenso zu überwachen, wie dies bei einer wässerigen Flüssigkeit angängig ist und geschieht, während man jenes noch nicht ausgeführt hat. Einstweilen ist man daher in unserem Falle nur auf Muthmassungen

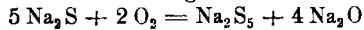
angewiesen, und es sei gestattet, an Hand der Beobachtungen der Praxis hier eine Theorie dieser Vorgänge zu geben.

Wenn wir diese Umsetzungen alle zusammen als Ganzes betrachten, so können wir folgende Gleichung aufstellen:

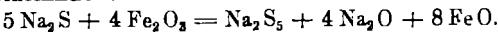


Es entsteht also, unter Aufwendung von viermal so viel Kohlenstoff, als bei dem erst betrachteten Vorgang, Schwefelnatrium, und dieses führt die Gelbfärbung herbei. Die Umsetzung ist aber damit durchaus noch nicht abgeschlossen, wie sich schon daraus ergibt, dass beim Durchschmelzen des mit Schwefel gelb gefärbten Glases mit der Zeit eine tiefere Bräunung der Masse entsteht, und dass sich auch leicht eine weitere Gasentwicklung einstellt. Diese Umstände bewirken, dass das Gelbfärben mit Schwefel eine sehr schwer zu leitende Sache ist. Man zieht es deshalb neuerdings auch immer mehr vor, nicht zu diesem unsicheren Färbemittel zu greifen, sondern zur Gelbfärbung lieber Metallocoxyde zu verwenden, bei denen man den zu erzielenden Farbenton genau in der Hand hat.

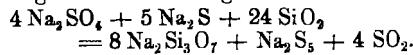
Man kann die sich hierbei nun weiter abspielenden Vorgänge auf eine Zerlegung des zuerst entstandenen Einfach-Schwefelnatriums zurückführen, wobei dieses sich in dunkler gefärbtes Mehrfach-Schwefelnatrium verwandelt und dadurch auch die sich nun einstellende Färbung des Glases in einem dunkleren Tone herbeiführt. Man kann hierfür etwa die Gleichung aufstellen:



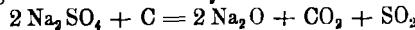
Diese Oxydation — denn man darf den Vorgang wohl als eine solche bezeichnen — könnte etwa auf Kosten von ja stets in dem Glasgemenge enthaltenem Eisenoxyd stattfinden:



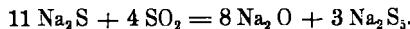
Man kann aber auch von einer Mitwirkung des Eisenoxydes absehen und statt dessen eine Umsetzung des Natriumsulfids mit noch unzersetzt Natriumsulfat unter Mitwirkung der Kieselerde der Schmelze annehmen, etwa nach folgender Gleichung:



Da jedoch anzunehmen ist, dass auch die Bildung von Schwefeldioxyd nach der Gleichung:



noch neben der Reduction zu Schwefelnatrium stattfindet, so ist auch eine Einwirkung des sich hiernach entwickelnden Schwefeldioxydes auf das zugleich gebildete Schwefelnatrium nicht ausgeschlossen, die in der Weise etwa verlaufen könnte:



Indem diese verschiedenen Umsetzungen neben einander und je nachdem mehr oder weniger vollständig verliefen, wäre es genügend erklärt, warum die Gelbfärbung des Glases mit Sulfat eine so unsichere Sache ist, und warum in diesem Falle selbst das scheinbar ganz fertig geschmolzene Glas sich doch noch manchmal nachträglich in unerwünschter Weise verändert.

Wie nun aber das Schwefelnatrium in dem Glase enthalten ist, ob als solches oder in Form von Sulfosilikaten, das ist eine Frage, die noch ganz offen ist und nur durch sorgfältige analytische Untersuchungen zu lösen wäre.

Dritter Bericht der Commission für die Festsetzung der Atomgewichte.¹⁾

Der dritte Bericht der Atomgewichtscommission bringt die Antworten, welche die Commission auf die in den Berichten 33, 1847 ff. ergangene Einladung an die Fachgenossen erhalten hat, sich über die Atomgewichtsfrage zu äussern, sowie Mittheilung über das Ergebniss des Antrags, der von J. Bredt, H. Erdmann, F. Fischer, J. Volhard, Cl. Winkler und J. Wislicenus als Vertreter des Vereins deutscher Chemiker erlassen worden ist und dessen Text in dieser Zeitschrift 1900 S. 748/49 mitgetheilt wurde.

Das in einer Tabelle zusammengestellte Resultat der Abstimmung ergiebt, dass 106 Einzelstimmen und 1 Verein für die Wasserstoffeinheit, 78 Einzelstimmen und 4 Vereine für Sauerstoff = 16 abgegeben worden sind. Von den aus Deutschland abgegebenen Voten sprachen sich 92 Einzelstimmen für $H = 1$, 38 Einzelstimmen und 2 Vereine (Elektrochemische Gesellschaft und Verband landwirtschaftlicher Versuchsstationen zu Tharand für $O = 16$ aus. Die nicht deutschen Chemiker haben überwiegend für $O = 16$ gestimmt.

Die Begründungen, welche die Abstimmenden ihren Mittheilungen beigefügt haben, bieten keine neuen Gesichtspunkte. Die Anhänger der Wasserstoffeinheit betonen wie früher den hohen pädagogischen Werth derselben und die Schwierigkeit, welche die Annahme der Sauerstoffgrundlage für den Unterricht bieten würde, während von den Anhängern der letzteren stets darauf hingewiesen wird, dass die Mehrzahl der Atomgewichte mit Hülfe von Sauerstoffverbindungen der betreffenden Elemente ermittelt wurden, der Sauerstoff also praktisch für die Atomgewichtsbestimmung eine ungleich wichtigere Rolle spielt, als der zu gleichen Zwecken selten unmittelbar verwendete Wasserstoff.

Bemerkenswerth ist, dass der chemische Lehrkörper der Universität und Technischen Hochschule zu München geschlossen für die Wasserstoffeinheit stimmt, dass mehrere Chemiker für die letztere eintreten, welche sich früher für $O = 16$ erklärt haben und dass eine Anzahl von Stimmen (R. Meyer,

¹⁾ Berichte 34, 4353.