

## Untersuchungen über das Verhalten von Fluoridzusätzen zu Gläsern und Emails.

## I. Mitteilung

von G. AGDE und H. F. KRAUSE.

Chem.-techn. und elektrochem. Institut der Technischen Hochschule Darmstadt.

(Eingeg. 29. Okt. 1926.)

Bei Untersuchungen der Verfasser über die Elastizitätseigenschaften von Emails, die mit Fluoriden vorgebrübt waren, wurden wiederholt Abweichungen in den gemessenen Größen beobachtet, die weit über die Fehlergrenzen der verwendeten Untersuchungsmethoden hinausgingen, und zwar wurde die Methode der Dehnung von Fäden und der Durchbiegung von Stäben angewendet. Da die erwähnten Abweichungen teilweise mit einem Rauhwerden der Untersuchungskörper parallel gingen, wurden letztere auf etwaige Entglasungerscheinungen untersucht. Dabei stellte sich heraus, daß diese Erscheinung durch die Ausscheidung kleinster Kristalle bedingt ist und weitere Untersuchungen ergaben, daß dieselben Kristalle auch bei der Trübung durch Fluoride eine wesentliche Rolle spielen.

Da der Mechanismus der Fluoridtrübung von Emails und Gläsern bislang noch sehr wenig geklärt erscheint, so führte die Fortsetzung obiger Untersuchungen zwangsläufig zu der Problemstellung, die Natur der Trübungskristalle zu ermitteln.

Das ist zunächst auf dem Wege versucht, daß selbst hergestellte Schmelzen kristallographisch untersucht wurden; es ergab sich dabei, daß diese Untersuchungsmethode nicht ausreichte, um alle Trübungsformen einwandfrei identifizieren zu können; es wurde daher in einer besonderen Untersuchungsreihe die röntgenographische Untersuchung herangezogen, die erwartungsgemäß eine eindeutige Erklärung der Erscheinungen gebracht hat.

Bei Herstellung der Untersuchungsschmelzen traten die Fluorverluste, die auch im technischen Schmelzbetrieb eine Rolle spielen, stark hervor. Da auch diese Frage nur wenig geklärt erscheint, wurde versucht, durch eine besondere Untersuchung hier größere Klarheit zu schaffen.

## 1. Literaturbesprechung.

Der Zusatz von Fluoriden zu den Mischungssätzen für getrübte Gläser, vor allem zu Milchgläsern für Beleuchtungszwecke und als sogenannte Vortrübungsmittel für Emails ist zur Zeit weit verbreitet. Im letzten Falle geschieht er in erster Linie, um die Wirkung der „echten“ Trübungsmitte wie Zinnoxyd, Zinkoxyd, Natriumantimonat usw. zu verstärken. In zweiter Linie geschieht der Zusatz von Fluorverbindungen, um die physikalischen Eigenschaften der Gläser, wie Schmelzbarkeit, Elastizität, thermischen Ausdehnungskoeffizienten usw. zu beeinflussen.

Als fluorhaltige Trübungsmitte kommen in Betracht: Flußpat, Kryolith, Kieselfluornatrium, Aluminiumfluorid, Natriumfluorid. Ihre Einführung in die Gläser geschieht durch Zumischen zum Rohmaterialien-satz und Mitschmelzen im Glasofen.

Über das Problem, in welcher Weise der Zusatz von Fluorverbindungen die Trübung bewirkt, ist mehrfach gearbeitet worden. Eine der ältesten Arbeiten über

die Frage nach dem Mechanismus der Fluoridtrübung stammt von Benrath<sup>1)</sup>). Er führt die weißtrübende Wirkung von Kryolith auf die Ausscheidung von Tonerde zurück, und zwar geht er dabei von der Beobachtung aus, daß sich Aluminiumoxyd in geschmolzenen Fluorverbindungen — er erwähnt Natriumfluorid — nicht löst.

Encquist<sup>2)</sup> dagegen vermutet, daß die Trübung durch Fluorgase bedingt ist, die bei dem Erstarren des Glases eingeschlossen bleiben. Er hebt dementsprechend hervor, daß eine zu hohe und zu lang anhaltende Erhitzung der Schmelze unter Umständen zur Schwächung, ja sogar zum völligen Verschwinden der Trübung führt.

In einer Arbeit von Bock<sup>3)</sup> wird die Ansicht vertreten, daß bei technisch richtig geleitetem Schmelzvorgang der ganze Fluorgehalt in Form von Siliciumfluorid entweichen muß. Er nimmt an, daß die Fluoride im wesentlichen als Flußmittel wirken und ihnen nur eine untergeordnete Bedeutung als Trübungsmittel zukommt. Als eigentliche Trübungsursache vermutet auch Bock die Ausscheidung von Bestandteilen der Schmelze, wie z. B. Aluminiumoxyd.

Vondracek<sup>4)</sup> vermutet als trübende Ausscheidung bei Verwendung von Kryolith Aluminiumfluorid. Er glaubt, daß der Teil des Fluors im Kryolith, der als an Aluminium gebunden angenommen werden kann, sich als solches ausscheidet und trübend wirkt, daß aber der an Natrium gebundene Teil sich mit vorhandener Kieselsäure zu Siliciumfluorid umsetzt und entweicht. Es ist ersichtlich, daß Vondracek annimmt, der Kryolith verhalte sich entsprechend der Formel  $(3\text{NaF})\text{AlF}_3$ . In dieser Arbeit sind auch einige ältere Patente, die sich mit Vorschlägen zur Verwendung von Fluorverbindungen beschäftigen, angegeben.

R. D. Landrum<sup>5)</sup> nimmt als trübendes Agens Wasserdampfblasen an.

Eine Zusammenstellung der Möglichkeiten, die zu einer Erklärung der trübenden Wirkung von Fluoriden führen können, gibt I. B. Shaw<sup>6)</sup>. Er führt folgendes aus, ohne jedoch experimentelle Belege zu bringen:

„Die Trübung kann bedingt sein:

1. durch Auflösung von Siliciumfluorid in der Glasschmelze, dessen Zerfall und Suspension im Glase beim Abkühlen;
2. durch eine kristalline Struktur des Glases, die durch die Einwirkung von Siliciumfluorid hervorgerufen ist;
3. durch Bildung und Ausscheidung von Natrium-siliciumfluorid oder Aluminiumfluorid;
4. durch Ausfallen von Aluminiumoxyd, nachdem alles Fluor als Siliciumfluorid ausgetrieben ist.“

Esch<sup>7)</sup> glaubt in einer Arbeit über fluorhaltige Trübungsmitte zu folgenden Schlüssen kommen zu dürfen:

<sup>1)</sup> Anmerkung: Die im Text angegebenen Zahlen beziehen sich auf den am Ende der Arbeit befindlichen Literaturnachweis.

fen: Die bei mit Fluoriden versetzten Gläsern auftretenden Trübungen röhren von verschiedenen Ursachen her:

1. von der Ausscheidung von Kieselfluornatrium,
2. von auskristallisiertem Aluminiumoxyd oder Aluminiumsilicat,
3. von eingeschlossenen Fluorsiliciumblasen.

Die Annahme der Trübung durch ausgeschiedenes Aluminiumfluorid wird von Esch verworfen.

Schulz<sup>8)</sup> und Henze<sup>9)</sup> nehmen eine gasförmige Verteilung der vorliegenden Fluorverbindung im Schmelzfluß an, die sich beim Abkühlen in dem erstarrenden Glase ausscheidet. In einer Arbeit von Oremba<sup>10)</sup> sind die hergestellten getrübten Gläser mikroskopisch untersucht und beschrieben worden. Oremba erschmolz verschiedene Reihen von Emails mit wechselndem Fluoridzusatz. Alle Mischungen wurden jeweils bei 740° und 950° „gebrannt“ und die beiden so erhaltenen Produkte mikroskopisch untersucht. Die Zusammensetzung der Schmelzen ist leider nur in Form der Rohmaterialienmischung, also ohne Analysen der fertigen Schmelzen angegeben.

Um die Art der behandelten Emails zu kennzeichnen, seien zwei von Orembas Versätzen und ihre ungefähre (errechnete) synthetische Zusammensetzung hier aufgeführt:

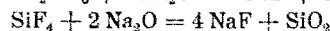
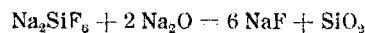
Mischung: A <sub>1</sub> g	Berechnete Zusammensetzung	Mischung: E <sub>1</sub> g	Berechnete Zusammensetzung
39,0 Quarz	48,9% SiO <sub>2</sub>	37,4 Quarz	47,1% SiO <sub>2</sub>
39,5 Borax	18,2% B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35,3 Borax	16,3% B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
4,6 Soda	11,7% Na <sub>2</sub> O	5,3 Soda	19,1% Na <sub>2</sub> O
17,0 Flußspat	21,3% CaF <sub>2</sub>	17,4 Salpeter	17,5% Kryolith
--	(10,4% F)	18,9 Kryolith	(9,5% F)

Von den erstarrten Schmelzen stellte Oremba Dünnschliffe her, von denen er in seiner Arbeit Lichtbilder zeigt. Bei den mit Flußspat getrübten Emails beobachtete Oremba hauptsächlich kristalline, dendritische Ausscheidungen, neben sehr kleinen Gebilden unbestimmter Form. Bei den kryolithhaltigen Gläsern glaubte er beobachten zu können, daß die eigentliche Trübung durch sehr kleine Bläschen verursacht wird, die durch das Entweichen des Fluors als solches und in Form von Siliciumfluorid entstanden seien. Er beschreibt dies so:

„Die auch hier vorhandenen Kristalle lösen sich in kleine Bläschen auf, die dann die ganze Schmelze durchsetzen. Es ergibt sich hieraus, daß die Kristallbildung auf die Anwesenheit der Fluoride zurückzuführen ist. Sind die Kristalle zerstört, so kann keine weitere Bläschenbildung erfolgen und es tritt, indem diese entweichen, Durchsichtigkeit an ihre Stelle.“ Von Schmelzen, die mit synthetischem Kryolith getrübt sind, sagt er: „Es ist nicht möglich, zu erkennen, ob die Trübung durch Bläschen bewirkt worden ist; man kann nur zahlreiche schwarze Punkte wahrnehmen. Man kommt zu dem Schluß, daß die Gasentwicklung beendet ist und daß gegebenenfalls das Fluor mit einem anderen Element eine beständige bzw. erst bei noch höherer Temperatur zerstörbare Verbindung eingegangen ist.“ Die durch Kieselfluornatrium hervorgerufene Trübung erscheint nach seiner Ansicht derjenigen von künstlichem Kryolith ähnlich: „Sie besteht, wie bei Kryolith, aus kleinsten undurchsichtigen Punkten, die völlig mit kleinsten Kristallen umgeben sind. An einer Stelle kann man deutlich feststellen, wie diese Trübung zustande gekommen ist. Das Kieselfluornatrium sieht man noch ungelöst. Von ihm geht die Kristallbildung aus und in weiteren Abständen häufen sich die Kristalle, um dann aufgelöst zu werden, um die eigentliche Trübung zu erzeugen, die wieder aus kleinsten Kristallen besteht.“

Oremba hält es für wahrscheinlich, daß sich die Fluoride in der Schmelze zu Aluminium- und Alkalifluoriden umsetzen, da der Gehalt an Alkalien und Aluminiumoxyd der Grundmasse einen wesentlichen Einfluß auf die Trübungsintensität zu haben scheint. Er bemerkt auch, daß Flußspat die Masse schwerer schmelzbar macht, also für die hier in Betracht kommenden Verhältnisse als Flußmittel kaum angesehen werden kann.

Vielhaber<sup>11)</sup> vermutet in der Besprechung der Untersuchungen von Oremba<sup>10)</sup> die Bildung von Natriumfluorid aus dem zugesetzten Fluorid und aus entwickeltem Siliciumfluorid mit Natriumoxyd der Schmelze bzw. eine Bildung von Aluminiumfluorid oder Aluminiumsilicofluorid mit Aluminiumoxyd nach folgenden Gleichungen:



und  $2(Na_2SiF_6) + 2 Al_2O_3 = 4 AlF_3 + 2 Na_2O + 2 SiO_2$   
oder  $3(Na_2SiF_6) + Al_2O_3 = Al_2(SiF_6)_3 + 3 SiO_2 + 3 Na_2O$ .

Der Versuch des Nachweises dieser Umsetzung ist nicht gemacht worden.

## 2. Mikroskopische Untersuchungen.

Während die Frage, ob die Fluoride überhaupt eine Trübungsreaktion ausüben, jetzt experimentell genügend belegt ist und allgemein bejaht wird, bestehen, wie die angeführte Literatur zeigt, stark abweichende Ansichten über die Wirkungsweise, in der die Fluoride trüben.

Die geäußerten Ansichten lassen sich in drei Gruppen einordnen: es wird angenommen, die Trübung wird hervorgerufen:

1. durch kristallisierte Bestandteile des Grundglases,
2. durch eingeschlossene Gasblasen,
3. durch Fluoride in umgesetzter oder in der Form, in der sie der Schmelze zugesetzt wurden.

Die Ausscheidung von Bestandteilen des Grundglases bei Gegenwart von Fluoriden ist nicht ohne weiteres von der Hand zu weisen; es würde sich dabei um eine teilweise Entglasung handeln. Diese Annahme ist sogar sehr naheliegend, denn neben anderen Verbindungen spielen ja die Fluoride in der Silicatchemie eine in ihrem Mechanismus noch wenig durchforschte Rolle, die der Mineralisatoren. Diese Verbindungen äußern dadurch ihre typische Wirkung, daß sie Kernzahl und Wachstumsgeschwindigkeit der Kristalle erhöhen, wobei allerdings offen bleibt, ob dies bedingt ist durch eine Verminderung der inneren Reibung der betreffenden Schmelze und damit einer erhöhten Beweglichkeit und Teilchenvergrößerung<sup>12)</sup>.

Bei den Silicatschmelzen sind ja überhaupt die Erstarrungsprodukte noch von anderen Faktoren wesentlich beeinflußt als bei den Salzen und Metallen, wo es sich meist um klar erkennbare Gleichgewichte handelt. Es spielen z. B. die Zähigkeit, die Fähigkeit zu starker Unterkühlung usw. eine große Rolle. Obiger Ansicht steht aber entgegen, daß die als Glasuren und Emails benutzten Gläser ausnahmslos einen hohen Gehalt an Aluminium- und Boroxyd aufweisen, diese beiden Komponenten aber eine Entglasung nicht begünstigen. Wenn die Fluoride tatsächlich nur als Mineralisatoren wirken würden, so müßte deren Einfluß außerordentlich stark sein; das ist aber wenig wahrscheinlich angesichts der nur verhältnismäßig kurzen Zeit, in der die technischen Schmelzen höheren Temperaturen ausgesetzt sind und angesichts der Tatsache, daß die in Betracht kommenden Gläser, wie gesagt, an und für sich besonders wenig zur Entglasung neigen.

Außerdem haben wir es bei den hier behandelten Silicatschmelzen mit Systemen verhältnismäßig zahlreicher Komponenten zu tun. Ihre Zusammensetzungen weichen von denjenigen der Mineralien, die sich bilden könnten, sehr stark ab. Man kann deshalb wohl eine starke Schmelzpunktserniedrigung erwarten, bzw. eine beträchtliche Erniedrigung der Kristallisationstemperatur dieser Mineralien. Es muß aber berücksichtigt werden, daß mit fallender Temperatur gleichzeitig eine erhebliche Zunahme der Viscosität der Schmelze stattfindet. Tatsache ist, daß gerade aluminiumoxydhaltige Gläser schwer zum Entglasen zu bringen sind. Vogt<sup>13)</sup> erklärt die entglasungshindernde Wirkung von Aluminiumoxyd auf Grund oben skizzierter Gedankengänge einmal durch die Herabsetzung der Kristallisationstemperatur, zum anderen durch die gleichzeitige Erhöhung der Viscosität der Schmelze durch den Aluminiumoxydzusatz.

Die zweite Ansicht über die Trübungswirkung der Fluoridzusätze, daß die Trübung hervorgerufen wird durch eingeschlossene Gasblasen, wurde verhältnismäßig häufig geäußert, zuletzt von Oremba<sup>10)</sup> auf Grund der Beobachtung seiner Dünnenschliffe.

Bei grundsätzlicher Annahme der Bildung von Siliciumfluorid in fluorhaltigen Silicatschmelzen liegt das Eingeschlossenbleiben von Blasen dieses Gases im Bereich der Möglichkeit. Es ist aber nicht wahrscheinlich, daß bei der im technischen Betriebe geforderten intensiven Durcharbeitung der Schmelze eine so gleichmäßige Verteilung von Blasen derselben Größenordnung sich erreichen ließe, wie sie für die Trübungswirkung notwendig wäre. Unwahrscheinlich ist es auch, daß sich dieses Gas nicht größtenteils mit Bestandteilen der Schmelze umsetzen würde. Dieser Gesichtspunkt scheint eine Rolle bei den Vermutungen der Forscher zu spielen, die eine Bildung von Kieselfluoralkali als Grund der Trübung ansehen. Diese Bildung erscheint aber aus dem Grunde ausgeschlossen, weil die Salze der Kieselfluorwasserstoffsäure beim Erhitzen weitgehend zerfallen, z. B.  $\text{Na}_2\text{SiF}_6 = 2\text{NaF} + \text{SiF}_4$ . Es würde hierzu auch die Ansicht von Shaw<sup>8)</sup> gehören, der eine Trübung durch „kristalline Struktur des Glases, hervorgerufen durch Einwirkung von  $\text{SiF}_4$ “ zur Debatte stellt. Was er hierunter im einzelnen versteht, ist aus seinen Ausführungen nicht klar ersichtlich; da es sich nicht um eine Ätzwirkung handeln kann, so muß angenommen werden, daß Shaw eben die angeführte Umsetzung und Ausscheidung meint.

Als dritte Gruppe der Anschauungen auf diesem Gebiet liegt die der direkten Trübungswirkung der Fluoride vor. Es ist in dieser Hinsicht unter anderem auf Bildung und Ausscheidung von Silicofluoriden geschlossen worden. Daß diese Anschauung angesichts der Unbeständigkeit dieser Verbindungen bei höheren Temperaturen sehr wenig Wahrscheinlichkeit für sich in Anspruch nehmen kann, wurde schon erwähnt.

Größere Beachtung verdient dagegen die Annahme der Ausscheidung von Natriumfluorid, Aluminiumfluorid oder anderer ursprünglich zugesetzter Fluorverbindungen in der erstarrenden Schmelze. Experimentelle Untersuchungen in dieser Richtung liegen nicht vor, mit Ausnahme der angeführten Arbeit von Oremba<sup>10)</sup>, der zwar die Entscheidung offen läßt, dessen Ergebnisse jedoch von Vielhaber<sup>11)</sup> dahin gedeutet werden, daß die Bildung von Natriumfluorid und Aluminiumfluorid unter teilweiser Vermittlung von sich umsetzendem Siliciumfluorid angenommen wird. Vondracek<sup>4)</sup> vermutet bei Verwendung von Kryolith als Trübungsmittel die Ausscheidung des in dieser Verbindung enthaltenen Aluminiums als Aluminiumfluorid, während das restliche Fluor als Siliciumfluorid flüchtig geht. Es würde aber dieses Verhalten des Kryoliths schlecht zu seinen sonstigen Eigenschaften als Natriumsalz der Aluminiumfluorwasserstoffsäure passen; die Annahme ist daher recht unwahrscheinlich. Außerdem hat es sich, wie später beschrieben, gezeigt, daß gerade Aluminiumfluorid höhere Fluorverluste erleidet als Natriumfluorid, was mit der Ansicht von Vondracek nicht übereinstimmen würde.

Zur Entscheidung dieser Fragen bot sich zunächst die Möglichkeit der mikroskopischen Untersuchung von besonders hergestellten Schmelzen dar.

Es wurden im ganzen etwa 50 verschiedene Schmelzen untersucht, die zumeist unter Zusatz von Natriumfluorid hergestellt worden waren. Zum kleineren Teil kamen auch solche zur Beobachtung, die mit Kryolith, Calciumfluorid und Aluminiumfluorid erschmolzen waren. Die mit I und II in den nachfolgenden Tabellen bezeichneten getrübten Gläser sind in kleinen Mengen in einem elektrischen Ofen hergestellt worden; die mit III gekennzeichneten Schmelzen in Mengen von 400–600 g in einem Gasofen.

Die durchschnittliche Zusammensetzung der behandelten Produkte ähnelt, wie aus den Tabellen hervorgeht — mit einigen Ausnahmen — derjenigen von „Puder-Emails“. Es wurde dieser Typ gewählt, weil die vorliegenden Untersuchungen von der Beschäftigung mit verschiedenen Fragen ausgingen, die in der Emailindustrie auftreten, und außerdem wurden die „Puder-Emails“ auch deshalb herangezogen, um in sich möglichst homogene Massen zu untersuchen.

Die Puder-Emails werden nach dem Erschmelzen zu einem feinen Pulver gemahlen und in dieser Form direkt auf die zu emaillierende Eisenfläche aufgebracht. Im Gegensatz dazu werden die „Naß-Emails“ — und das ist die Mehrzahl der technisch verwendeten — in Form eines mit Wasser angerührten Teiges, in dem außer dem eigentlichen vorgetrübten Grundglase die Mühlenzusätze wie Quarz, Ton und Trübungsmittel enthalten sind, auf das Eisen aufgeschmolzen. Sie zeigen nach dem Emaillieren unter dem Mikroskop das Bild einer gänzlich inhomogenen Masse, in der die zum allergrößten Teil ungelösten Mühlenzusätze festgestellt werden können. Durch diese wird die Untersuchung solcher „Naß-Emails“ wesentlich kompliziert, ohne daß in bezug auf das hier allein in Betracht kommende Grundglas Änderungen zu erwarten wären.

Eine Übersicht über die zur Herstellung der einzelnen Schmelzen verwendeten Rohmaterialien gibt Tabelle I; Tabelle II zeigt die Zusammensetzung der Schmelzen in Gewichtsprozenten, errechnet aus den Rohmaterialienmischungen; Tabelle III ist so aufgestellt, daß die errechnete Summe der Molekularzahlen der Oxydbestandteile des eigentlichen Grundglases gleich 100 gesetzt ist, und die Molekularzahlen des betreffenden Fluorids in die der Grundglasgruppe entsprechende Verhältniszahl umgerechnet wurde. In Tabelle 4 sind die Herstellungsbedingungen der Schmelzen I und II zusammengestellt.

Die mit I und II bezeichneten Gläser zeichnen sich durch kurze, den technischen Verhältnissen entsprechende Schmelzzeiten aus, und bieten demnach unter dem Mikroskop ähnliche Bilder wie die technischen Schmelzen. Die mit III bezeichneten, in größeren Mengen bei wesentlich längerer Temperaturbehandlung erschmolzenen Massen zeigen meist von den normalen

Strukturen abweichende Erscheinungen. Sie wurden in erster Linie hergestellt, um erkannte Ausscheidungen auf beobachtungsfähige Dimensionen zu bringen.

Tabelle 1.  
Herstellungsbedingungen der Schmelzen I und II.

Schmelze	Schmelzdauer Min.	Schmelztemperatur Grad	Tiegelart	Aussehen nach dem Ab-schrecken	Temperatur des Trübungsbeginns beim Wiedererhitzen
I 1	65	1130	Platin	Getrübt	—
2	60	1140	Platin	klar	675
3	70	1110	Platin	klar	Unbestimmt
4	60	1130	Platin	klar	650
4 a	60	1130	Platin	klar	625
5	55	1130	Platin	klar	Unbestimmt
6	45	1130	Platin	klar	Unbestimmt
7	60	1130	Platin	klar	585
8	75	1139	Platin	Getrübt	—
9	45	1130	Platin	klar	Unbestimmt
10	60	1080	Platin	klar	555
12	60	1065	Platin	klar	555
II 1	60	990	Platin	Getrübt	—
2	60	980	Platin	Getrübt	—
3	60	1010	Platin	klar	565
4	60	1030	Porzellan	Getrübt	—
5	60	990	Porzellan	klar	755
6	60	990	Platin	klar	640
7	60	1000	Porzellan	klar	Unbestimmt
8	60	1010	Platin	Getrübt	—
9	60	1010	Porzellan	klar	645
10	60	1000	Platin	klar	530
11	75	1020	Porzellan	klar	770
12	60	1030	Porzellan	klar	675
13	60	995	Porzellan	Getrübt	—
14	45	980	Porzellan	Getrübt	—
15	105	980	Platin	Getrübt	—
16	40	980	Porzellan	klar	580
17	60	1010	Platin	klar	610
18	70	980	Porzellan	Getrübt	—
19	45	1010	Platin	Getrübt	—
20	75	1000	Porzellan	Getrübt	—
21	45	1020	Porzellan	klar	630
22	75	1010	Porzellan	klar	590
23	60	1010	Platin	Getrübt	—
24	55	1010	Porzellan	klar	560
25	60	990	Platin	klar	575
26	60	990	Porzellan	klar	510

Bemerkungen:

Schmelze II 5 wurde während 30 Minuten auf 800° erhitzt  
" II 9 " " 6 Stunden " 800° "  
" II 26 " " 5 Stunden " 750° "

Die Schmelzen I und II wurden zum Teil im Platin, zum Teil im Porzellantiegel erschmolzen. Letztere wurden durch die Schmelzen nicht merkbar angegriffen. Als Ofen diente ein aufrechtstehender elektrischer Widerstandsofen mit weitem Rohr. Die Temperatur wurde an der Außenseite des Tiegels in halber Beschickungshöhe durch ein Platin-Platinrhodiumthermoelement gemessen. Nach Beendigung des Schmelzens wurde der Tiegelinhalt schnell auf einen großen Silberlöffel ausgegossen, wo die Schmelze sehr rasch erstarnte als teilweise klarer, in manchen Fällen auch als getrübter, tropfenförmiger Glaskörper. Die durch diese brutale Abschreckung auftretenden inneren Spannungen lösten sich bei der weiteren Abkühlung, zum Teil aber auch erst bei der späteren nochmaligen Erhitzung aus, wobei die Masse mit großer Gewalt in wenige Stücke zersprang.

Diejenigen Gläser, die klar erstarrten, wurden in einem kleinen elektrischen Ofen nochmals langsam erhitzt, wobei sich bei bestimmter Temperatur die Trübung auszuscheiden begann; es konnte dieser Augenblick recht genau festgestellt werden dadurch, daß das Präparat geeignet beleuchtet wurde. Die Temperatur wurde mittels eines Platin-Platinrhodiumthermoelements an und zwischen den Präparatsplittern gemessen.

Die thermische Behandlung der Schmelzen I und II ist aus der Tabelle 1 zu erkennen, ebenso wie die Art, in der sich das Glas getrübt hatte.

Zur optischen Untersuchung der dargestellten getrübten Massen wurden etwa 50 Dünnschliffe hergestellt.

Bei sämtlichen Schliffen war unverkennbar, daß die Trübung bewirkt wurde durch die Ausscheidung einer im festen Aggregatzustande befindlichen Substanz. Gleichmäßig verteilte kleine Blasen, wie sie auftreten müßten bei Herleitung der Trübung durch eingeschlossene Gase, konnten an keiner Stelle beobachtet werden. Über die von Oremba<sup>10</sup>) beobachteten Blasen muß folgendes bemerkt werden: Vielleicht waren in dessen Schmelzen tatsächlich Gase eingeschlossen, die bei der sehr niedrigen Schmelztemperatur, die Oremba angewandt hatte, nicht entwichen waren. Nach der Beschreibung handelte es sich überhaupt mehr um Fritten als um vollständig durchgeschmolzene Gläser. In diesem Falle könnten aber die Blasen nicht als wesentlich trübungsbedingend betrachtet werden, da eine gleichmäßige Verteilung und Größe, die die Voraussetzung für eine gute Trübungs-wirkung wären, sich nicht wohl erreichen läßt, und nach der Beschreibung auch nicht vorlag. Eine andere Erklärung ist die, daß ein Beobachtungsfehler begangen worden ist; wahrscheinlich hätte sich bei Verwendung von stärkeren Vergrößerungen herausgestellt, daß tatsächlich eine kristallisierte Substanz vorlag.

Die Schliffe der Schmelzen I und II waren mit einigen Ausnahmen gleichmäßig erfüllt von einer nicht doppelbrechenden, außerordentlich feinkörnigen Substanz. Erst bei den stärksten Vergrößerungen ließ sich erkennen, daß es sich hier um sehr kleine Individuen handelte, die in ziemlich gleichmäßiger Dichte das Gesichtsfeld erfüllten. Der Form nach können diese Ausscheidungen als Globulite bezeichnet werden. Nicht allzu selten konnten auch margaritähnliche Aneinanderreihungen solcher Gebilde beobachtet werden.

Bei der überwiegenden Mehrzahl zeigten die mit I und II bezeichneten Schmelzen die ausgeschiedene trübende Substanz in dieser sehr feinen Verteilung; doch ließen sich Unterschiede der Dichte und Größe der ausgeschiedenen Globulite feststellen.

Die Massen III mit ihrer sehr langen Temperaturbehandlung zeigten die ausgeschiedene Substanz, ebenso wie einige Schliffe von I und II, in beobachtbarer Größe und wie später beschrieben, anderem Habitus.

Die feinkörnigste Trübung hatten diejenigen Schmelzen, die sich nach dem Abschrecken sofort trübten und auch keine weitere thermische Behandlung mehr erfuhrten.

Es handelte sich um die Schliffe der Schmelzen II 4, 8, 13, 14, 15, 18, 19, 20, 21, 23. Bei denjenigen von 18, 19, 20 ließ sich selbst bei den stärksten Vergrößerungen nur ganz undeutlich das Vorhandensein von Fremdkörpern in der homogenen Masse erkennen, trotzdem die Schmelzen bei Betrachtung mit dem bloßen Auge gut getrübt erschienen.

Teilweise konnten auch Zonen verschiedener Trübungsichte unterschieden werden, die den Schliff bandartig durchsetzten; dabei war zu beobachten, daß in den stärker getrübten Zonen die Globulite kleiner und dichter ausgeschieden waren.

Schliffe von I 7, 10, 12 zeigten globulitige Ausscheidungen, die bei 12 am kleinsten, bei 10 am größten ausgebildet waren. Schliff 10 zeigte außerdem vereinzelt kleine Kristallskelette, die von einem hellen Hof umgeben waren (Lichtbilder 3, 4 und 5).

Schliff I 4 zeigte Kristallskelette verschiedener Größe und Ausscheidungsdichte, die teilweise infolge von Spannungen ganz schwach doppelbrechend waren, eine Erscheinung, die durch Feinkühlung zum Verschwinden gebracht werden konnte (Lichtbilder 7, 8, 9). Die Vergrößerung der Kristallskelette in dieser Masse war hervorgerufen worden durch eine nochmalige Erhitzung während längerer Zeit.

Schliff II 5 zeigte eine bemerkenswerte Größe der Ausscheidungen. Bei Vergrößerung auf über das 500fache ließen sich die ausgeschiedenen Körperchen teilweise deutlich als Würfel erkennen. Diese Individuen waren stets erheblich größer als die umliegenden Globulite und von einem hellen Hof umgeben. Der Einfluß der kurzen Erhitzung auf 800° nach dem Beginn der Trübungsausscheidung war unverkennbar.

Schliff II 21 war sehr ähnlich demjenigen von I 10; er zeigte verhältnismäßig große Globulite und einfache von Höfen umgebene Kristallskelette.

Schliff II 25 war erfüllt von einem Gewirr spießiger, an den Enden drusenförmiger Gebilde (Lichtbild 13). Die ausgeschiedenen Kristallskelette waren isotrop; eine gerichtete Lagerung war nicht zu erkennen, auch fehlten gänzlich die in den anderen Schliffen auftretenden radial angeordneten Kristallskelette. Der Einfluß der zweistündigen thermischen Nachbehandlung auf die Ausbildung der Abscheidungen trat stark hervor.

Schliff II 26 war ungleichmäßig getrübt. Die Zonen gleicher Trübungsintensität bildeten gleichlaufende breite Bänder. Die stärker getrübten Zonen ließen bei schwacher Vergrößerung eine grobe, dichte Tüpfelung erkennen. Die schwächer getrübten, heller erscheinenden Bänder waren erfüllt von einem Gewirr ausgeschiedener Kristallskelette, die stärker gefiedert und größer waren als die bei Schliff II 25 beobachteten.

Bei stärkeren Vergrößerungen (über 500) stellten sich die dichteren Teile des Schliffs dar als eine große Menge von körperlichen Ausscheidungen verschiedener Größe. Bei den stärker entwickelten Individuen waren rechteckige bis quadratische, zum Teil verzerrte und abgerundete Querschnitte zu beobachten. Ungleichmäßig dazwischen verteilt lagen größere würfelförmige Gebilde, die von einem hellen Hof umgeben waren. (Zeichnung 17). Neben vollkommen ausgebildeten Würfeln waren auch solche von verzerrtem Habitus zu erkennen, häufig waren perl schnurartig aneinander gereihte Würfel. Die räumliche Lage der größeren Gebilde war gänzlich unregelmäßig.

Die in den schwächer getrübten Zonen ausgeschiedenen Kristallskelette waren in überwiegender Zahl breit und dicht gefiedert. Die ausstechenden Durchschnitte einzelner Teile der Skelette zeigten quadratische bis rechteckige Querschnitte, die häufig nach innen eingebogen waren (Zeichnung 18, welche die Grenzfläche zwischen Zonen stärkerer und schwächerer Trübung trifft).

Schliff III 1a war erfüllt von sehr zahlreichen Kristallskeletten verschiedener Größe und Ausbildungsform. Teilweise war ein gerichtetes Zusammentreten von Skeletten in langen Schnüren zu beobachten. Bei stärkerer Vergrößerung war als Hauptteil der Ausscheidungen eine große Menge von kleinen Körperchen zu erkennen, die sich teilweise als Würfel identifizieren ließen. Die Querschnitte der ausstechenden Teile der Kristallskelette hatten rechteckige bis quadratische Form und waren größtenteils konkav gekrümmmt (Zeichnung 19).

Schliff III 1b zeigte ein Gewirr von Würfeln und Kristallskeletten. Unregelmäßig darin verteilt lagen sehr kleine, meist rechteckige, doppelbrechende Platten. Der Habitus der Kristallskelette war untereinander recht ähnlich. Die ausstechenden Teile der Skelette zeigten rechteckige bis quadratische, häufig konkave Querschnitte. Die doppelbrechenden Platten zeigten hellgraue Polarisationsfarbe und Auslöschung gerade zur Hauptzone, der Charakter der Hauptzone war positiv, wahrscheinlich zweiachsig. Der optische Charakter des Minerals war positiv.

Schliff III 2 war erfüllt von spießigen, sehr breit gefiederten Kristallskeletten (Lichtbild 14). Stellenweise gingen diese in kleine Würfel und grobe Tüpfelung über. Unregelmäßig verteilt waren in die Glasmasse sehr kleine doppel-

brechende rechteckige Platten eingelagert. Ihre Umrisse waren meist stark konkav gekrümmt und zeigten deutliche Lösungerscheinungen. Sie lagen in hellen Höfen, die von Kristallskeletten frei waren. Die Platten waren am Rande teilweise bewachsen mit kleinen Skeletten. Die optischen Eigenschaften der Kristallplatten stimmten mit denjenigen überein, die bei Schliff III 1b beschrieben worden sind.

Die Trübungsdichte wechselte in bandförmigen Zonen, wobei diejenigen hauptsächlichsten Kristallskelettvorkommen der schwächeren Trübung entsprachen.

Schliff III 3. Die ausgeschiedene Substanz war vorwiegend zu Würfeln kristallisiert. Darin eingebettet lagen wenige, einfach verzweigte Kristallskelette. Die Würfel waren teilweise zu langen perl schnurartigen Reihen angeordnet.

Schliff III 4 war durchsetzt von großen Kristallskeletten und Würfeln. Die ausgeschiedenen Würfel waren durchweg gut ausgebildet. Öfters waren konkave Flächen zu beobachten. Die Kristallskelette stellten sich als langgestreckte Stränge dar mit rechteckigem bis quadratischem Querschnitt. Die an sie angesetzten Seitenstränge waren einheitliche, blockartige Gebilde (Lichtbild 15).

Schliff III 5 war sehr ungleichmäßig getrübt. Neben schmalen Bändern ohne jede Ausscheidung wurden solche beobachtet, die von einem dichten Gewirr von Kristallskeletten und doppelbrechenden kleinen Kristallplatten erfüllt waren. Die Kristallskelette stellten sich dar hauptsächlich als kurze, dicht gefiederte Ausscheidungen, zum kleineren Teil als schmale Leisten, die an den Enden drusenförmig verliefen. Die Kristallplatten entsprachen in ihren optischen Eigenschaften denjenigen von Schliff III 1b.

Schliff III 6 war gleichmäßig getrübt. Die Trübung hatte sich in undeutlichen Zonen als grobe körperliche Tüpfelung, in anderen Zonen als Kristallskelette verschiedenster Größenordnung ausgeschieden.

Die grobe Tüpfelung stellte sich durchweg als Ausscheidung von Würfeln dar, die meist vollkommen ausgebildet waren; nur vereinzelt konnten verzerrte Formen beobachtet werden. Die Kristallskelette hatten in der Mehrzahl radialen Bau mit sehr zarter Fiederung. Die ausstechenden Teile der Skelette hatten zum Teil rechteckigen, häufiger quadratischen Querschnitt, deren Seiten nur andeutungsweise konkav gekrümmmt waren.

Schliff III 7 zeigte fast ausschließlich doppelbrechende Kristallplatten. Die isotrope Glasbasis war nur in verschwindend kleinem Maße vorhanden.

Es lag ein Gewirr von schmalen leistenförmigen Schnitten vor. Sie zeigten teils fluidale Struktur, teils polysynthetische Zwillingslamellierung, beides gleichlaufend der Hauptzone. Sämtliche Platten zeigten außerdem durchlaufende Streifung parallel zur Längserstreckungsrichtung, die sich bei stärkerer Vergrößerung als flache muldenförmige Vertiefungen erkennen ließen. Die Auslöschungsschichten zur Hauptzone schwankten zwischen 51° und gerader Auslöschung. Die Zwillingsleisten löschten in der einen Schar gerade, in der andern schief aus. Die Polarisationsfarbe war blaßstrohgelb, der Charakter der Hauptzone positiv und zweiachsig; der Charakter des Minerals war positiv.

Schliff III 8 bestand ebenfalls im wesentlichen aus doppelbrechender Kristallsubstanz, doch war die Glasbasis etwas stärker vertreten als bei III 7. Bei im wesentlichen blättchenförmiger makroskopischer Ausbildung der Kristalle wurden zwei Schlässe gleichlaufend und senkrecht mit den Blattflächen hergestellt. Neben großen unregelmäßig begrenzten Platten, traten polysynthetische Zwillingsaggregate und Sphärolithe auf. Die Glasmasse hatte sich auf kleine Räume zwischen den Kristallen zurückgezogen.

Alle Kristalle waren in der nur zum Teil erkennbaren Hauptzone sehr zart gestreift, die Auslöschung gerade zur Hauptzone, die Polarisationsfarbe eisengrau. Der optische Charakter der Hauptzone war positiv. Das zweiachsige Mineral war positiv.

In und zwischen den Kristallen befanden sich unregelmäßige Einschlüsse der Glasbasis, häufig in dendritischer Ausbildung.

Schliff III 10 war erfüllt von einer sehr dichten Ausscheidung von Würfeln. Daneben traten vereinzelt sehr große

Kristallskelette auf. Verhältnismäßig häufig war die perl schnurartige Aneinanderreihung zahlreicher kleiner Würfel und Kristallskelette.

Schliff III 11 war sehr gleichmäßig erfüllt von Würfeln und kurzen Leisten. Eigentliche Kristallskelette waren nicht vorhanden. In einer Zone, wo im wesentlichen kurze Stäbchen mit quadratischem Querschnitt vorherrschten, waren auf einer Fläche von etwa 3 qmm die ausgeschiedenen Körper in zwei aufeinander senkrecht stehenden Richtungen perl schnurartig angeordnet. Die Flächen der Würfel nsw. zeigten keine konkaven Krümmungen.

Die Brechungsindizes der Grundgläser und der ausgeschiedenen Körper wurden mittels der Umhüllungsmethode unter Zuhilfenahme der Beckeschen Linie bestimmt.

Der Brechungsindex der Grundgläser lag bei allen Schmelzen zwischen 1,502 und 1,523.

Der Brechungsindex der ausgeschiedenen Kristallskelette und Würfel lag bei der Mehrzahl der Schmelzen zwischen 1,334 und 1,36.

Bei den Schmelzen II 25, 26, III 5 kamen auch solche Kristallskelette vor, deren Brechungsindex zwischen 1,40 und 1,44 lag. Bei II 25 und 26 wurden diese Ausscheidungen in der Mehrzahl beobachtet, während bei III 5 solche überwogen, deren Brechungsindex zwischen 1,334 und 1,36 lag.

Der Brechungsindex der kleinen ausgeschiedenen Kristallplatten lag übereinstimmend zwischen 1,502 und 1,54. Die doppelbrechende Substanz von Schliff III 7 hatte einen Brechungsindex zwischen 1,461 und 1,502, diejenige von III 8 einen zwischen 1,502 und 1,523 liegenden.

Eine Isolierung und damit chemische Prüfung der ausgeschiedenen Kristallskelette und Würfel war wegen deren Kleinheit kaum möglich. Immerhin konnte festgestellt werden, daß diese Körper von verdünnten Säuren, ja sogar von Wasser angegriffen wurden, und zwar geschah dies bei den Skeletten vom Brechungsindex 1,334 bis 1,40 verhältnismäßig schnell und war unter dem Mikroskop verfolgbar. Bedeutend langsamer schienen Reagenzien einzuwirken auf die in den Schläifen II 25, 26, III 5 beobachteten Körpern vom Brechungsindex 1,404 bis 1,446; auf diese hatte Wasser keine Lösungswirkung. Die Ausführung eingehenderer Mikroreaktionen verbot sich indessen bei der Kleinheit der Körper und der Schwierigkeit, dieselben aus dem Grundglase freizulegen. Deshalb ließ sich auch eine genauere Bestimmung der Brechungsindizes, als angegeben, nicht durchführen.

Als Träger der Trübung der Gläser kamen von den Ausscheidungen der Schmelzen nur die Skelette und Würfel bzw. die Globulite in Betracht.

Alle diese Ausscheidungen waren optisch isotrop und zeigten, auch bei den stärker entwickelten Skeletten, hauptsächlich Würfelflächen. Daneben waren aber auch vereinzelt Oktaederflächen zu beobachten.

Sämtliche Trübungskörper gehörten dem regulären System an; ihre Brechungsindizes waren, bis auf die erwähnten Ausnahmen in den calciumfluoridhaltigen Schmelzen, gleich, und zwar kleiner als die der Grundgläser, in denen sie eingebettet waren. Bei dem Versuch der Identifizierung dieser trübenden Körper konnten also alle nicht regulär kristallisierenden Verbindungen ausgeschlossen werden. Insbesondere kamen also nicht in Betracht Mineralien der Kryolithreihe, Aluminiumoxyd, Aluminiumfluorid usw. Dagegen wurde auf die Möglichkeit einer Identität der Kristalle mit dem eingeführten Fluorid geprüft, wofür in der Mehrzahl der Fälle Natriumfluorid in Betracht kam.

Natriumfluorid kristallisiert regulär; es kommen hauptsächlich Würfelflächen vor, unter besonderen Kri-

stallisationsbedingungen auch Oktaederflächen. Das von E. Merck bezogene pulverförmige Präparat zeigte, soweit sie erhalten waren, nur Würfelflächen, der Brechungsindex des Natriumfluorids ist 1,334.

Calciumfluorid kristallisiert als Flußspat regulär. In der Mehrzahl (100) zuweilen auch (110) und (111). In Kombinationen können außerdem noch zahlreiche andere Flächen auftreten. Beobachtet ist ferner das Vorkommen in Kristallstöcken, die aus Würfeln zusammengesetzt sind und Umrisse des Oktaeders erkennen lassen<sup>14</sup>). Brechungsindex des Flußspates ist 1,435.

Aluminiumfluorid kristallisiert hexagonal. Der Brechungsindex ist: > 1,406, < 1,446.

Die natriumfluoridhaltigen Gläser zeigten in der Ausbildung der in ihnen ausgeschiedenen kleinen Körper, in ihren Brechungsindizes und in dem Aufbau der Kristallskelette, wie er bei sehr starker Vergrößerung beobachtet werden kann, weitgehende Übereinstimmung.

Die calciumfluoridhaltigen Gläser wiesen zum Teil ähnliche Bilder wie die natriumfluoridhaltigen auf. Doch war für sie die langgestreckte, an den Enden verfilzte Ausbildung der Kristallskelette kennzeichnend, die sich in ihrem Aufbau von dem der mit Natriumfluorid getrübten Schmelzen deutlich unterschieden. Diese Gläser waren es auch, bei denen die meisten Oktaederflächen zu beobachten waren. Der Brechungsindex dieser Gebilde, zwischen 1,404 und 1,446 liegend, entsprach dem des Flußspats von 1,435.

Die mit Aluminiumfluorid getrübten Massen zeigten eine Struktur des Trübungsmittels, die in Ausbildungsf orm und Brechungsindex identisch war mit den natriumfluoridhaltigen Schmelzen. Die Ausscheidung von Aluminiumfluorid war also wenig wahrscheinlich; vielmehr erschien es auf Grund dieser Untersuchungen wahrscheinlich, daß in den Schmelzen, die Zusätze von Natriumfluorid und Aluminiumfluorid enthalten, die Trübungswirkung durch ausgeschiedene Natriumfluoridkristalle verursacht wird. Durch die in einer folgenden Mitteilung beschriebenen röntgenographischen Untersuchungen konnte die Richtigkeit obigen Schlusses nachgewiesen werden, ebenso die Tatsache, daß auch die als Globulite bezeichneten Körper mit Natriumfluorid identisch waren.

Die mit Calciumfluorid getrübten Gläser enthielten, wie oben dargelegt, außer den als Natriumfluorid erkannten Kristallen und Globuliten auch Ausscheidungen, deren Habitus und Brechungsindex auf Calciumfluorid schließen ließen. Auch hier hat die röntgenographische Untersuchung eine Bestätigung erbracht.

Es mußte nun noch die Frage erwogen werden, ob das Trübungsmittel von vornherein ungelöst in der Schmelze verblieben oder ob es zunächst in Lösung gegangen war und sich erst bei fortschreitender Abkühlung ausgeschieden hatte.

Daß letztere Annahme die richtige war, zeigte schon die Tatsache der Herstellungsmöglichkeit völlig unge trübter, wasserklarer Schmelzen, bei denen die Trübungsausscheidung durch Wiedererhitzen hervorgerufen werden konnte. Aber auch bei denjenigen Schmelzen der Reihen I und II, die sich sofort beim Erstarren trübten, war die flüssige Schmelze klar und ebenso blieb der durch rasches Ausgießen auf Silber erzeugte Glaskuchen meist einen Augenblick ungetrübt, erst mit fortschreitender Abkühlung begann sich die Trübung vom Rande aus auszuscheiden. Es handelt sich hier also um kurz vor der Erstarrung des Glases auskristallisierte Substanzen, wie auch die Ausbildungsformen der Individuen, soweit sie beobachtbar sind, zeigen.

Das Auftreten von Kristallskeletten, die sich durch nicht lückenlose Ausfüllung des Raumes kennzeichnen lassen, deutet auf schnellverlaufende Kristallisation. Ganz ähnlich aussehende Kristallskelette, wie die hier vorliegenden, können öfters in Gläsern beobachtet werden, z. B. durch Ausscheidung von Phosphaten in Schmelzen mit Phosphatzusätzen<sup>15)</sup>.

Die Bildung von skelettartigen Formen läßt sich durch die Tatsache erklären, daß das Wachstum in bestimmten Richtungen vom Mittelpunkt aus gegenüber anderen bevorzugt ist, und zwar sind diese begünstigten Richtungen die Verbindungslinien vom Kristallmittelpunkt zu den Kanten und Ecken.

Lehmann<sup>16)</sup> erklärt diese Beobachtung dadurch, daß er darlegt, wie die Kanten und Ecken eines Kristalls einen größeren Abschnitt des Diffusionsstromes beherrschen, als ein gleich großes Stück Fläche des wachsenden Kristalls. Der Diffusionsstrom entsteht dadurch, daß sich um den wachsenden Kristall eine Zone verdünnten Lösungsmittels bildet; zum Ausgleich tritt dann zum Hofe gerichtete Diffusion ein, wodurch dem Kristall neuer Ansatzstoff zugeführt wird. Nur bei langsamem Kristallwachstum aus wenig übersättigter Lösung ist eine gleichmäßige Anlagerung und damit Ausbildung des Kristalls zu erwarten; es entsteht in diesem Fall nur ein schmaler Kristallisationshof und dementsprechend eine schwache Strömung des Ansatzstoffes. Im umgekehrten Fall ist bei der Kristallisation eine verhältnismäßig starke Übersättigung in Verbindung mit raschem Wachstum anzunehmen. Eine genauere Beobachtung größerer Kristallskelette zeigte, daß an den einzelnen Ästen sich wiederum kleine Individuen angesetzt hatten. Es war häufig deutlich zu erkennen, daß die Skelette sich aus vielen Würfeln aufbauten.

Eine besondere Form der Ausscheidung war bei einigen Schmelzen zu beobachten, wo das Trübungsmittel in Würfeln kristallisiert war, die größtenteils unter sich keinen systematischen Zusammenhang hatten. Dieses Auftreten von Würfeln konnte erstmalig bei Schliff II 26 erkannt werden. Diese Schmelze wurde nach Eintreten der Trübung noch während fünf Stunden auf 600° erhitzt. Bei den mit III bezeichneten Schmelzen kamen durchweg Würfel vor. Es waren das diejenigen Gläser, die einer langen thermischen Behandlung ausgesetzt waren; die Trübungsmittelteilchen bekamen dadurch Gelegenheit, langsam und gleichmäßig zu wachsen.

Eine allgemein gemachte Beobachtung an diesen Schliffen war die, daß sich die Trübung teilweise in Zonen von verschiedenem Kristallisationshabitus ausgeschieden hatte. Es lagen z. B. nebeneinander eine Zone mit dicht gedrängten Würfeln oder auch Globuliten neben einer solchen, die mit Kristallskeletten erfüllt war. Diese Zonen waren in einigen Fällen auch schon mit bloßem Auge zu erkennen, weil erstere stärkerer, letztere schwächerer Trübung entsprachen. Es deutete diese Erscheinung auf Konzentrationsunterschiede innerhalb der Schmelze hin.

Nach dem Verhalten des Trübungsmittels bei der Ausscheidung zu schließen, war anzunehmen, daß dessen Löslichkeit in den Schmelzen mit steigender Temperatur rasch zunimmt. Bei der Diskussion dieser Fragen müssen aber noch andere Vorgänge berücksichtigt werden, die hier eine wesentliche Rolle spielen.

Für den Habitus der gebildeten Kristalle spielt der Unterkühlungsgrad eine wesentliche Rolle. Nacken<sup>17)</sup> hat bei der Untersuchung des Kristallwachstums von Salol in der Nähe des Schmelzpunktes beobachtet, daß

bei sehr kleinen Unterkühlungen die Kristalle sich kugelig abscheiden und bei gleichbleibender Temperatur in dieser Form weiterwachsen. Wurde die Unterkühlung vergrößert, so nahm die Kristallisationsgeschwindigkeit zu und an der Kugel bildeten sich die normalen Kristallflächen aus. Bei stärkeren Unterkühlungen dagegen traten vorwiegend langgestreckte fadenförmige Aggregate auf, deren Hauptstreckungsrichtung derjenigen größter Kristallisationsgeschwindigkeit entspricht. Es ergibt sich hieraus, daß bei Temperaturen wenig unterhalb des Schmelzpunktes die Vektoren der Kristallisationsgeschwindigkeit untereinander gleich sind, während bei stärkeren Unterkühlungen der Vektor mit dem größten zahlenmäßigen Betrage beherrschend in den Vordergrund tritt.

Die Herbeiführung einer Entglasung muß so erfolgen, daß das Glas bis zu Temperaturen erhitzt wird, bei denen sich Kristallisationszentren bilden und die Kristallisationsgeschwindigkeit genügend große Werte annimmt. Da letztere ihren maximalen Wert bei höheren Temperaturen erlangt als das spontane Kristallisationsvermögen, so müßte zwecks Erzielung einer möglichst vollkommenen Entglasung das Glas zunächst bei der Temperatur des spontanen Kristallisationsvermögens gehalten und dann bei der maximalen Kristallisationsgeschwindigkeit weiterbehandelt — „entwickelt“ — werden.

Dabei ist zu beachten, daß nach Tammann die Geschwindigkeit, mit der ein Glas bis zur beginnenden Entglasung erhitzt wurde, ohne merklichen Einfluß auf die Temperatur des Kristallisationsbeginns ist.

Es war naheliegend, wie bei anderen Entglasungsercheinungen, den Eintritt der Entglasung festzustellen durch Messung des Temperaturanstieges, der durch die freiwerdende Kristallisationswärme hervorgerufen wird. Einen merklichen Betrag — mehrere 100° — kann diese Temperatursteigerung, die proportional der Kristallisationswärme und umgekehrt proportional der spezifischen Wärme der sich bildenden Kristalle ist, dann erreichen, wenn die Kristallisationsgeschwindigkeit groß ist. Die Anwendung dieser Methode war bei den hier vorliegenden Schmelzen nicht möglich, denn der geringe Bruchteil der Gesamtmenge, der tatsächlich auskristallisierte, konnte einen genügend großen thermischen Effekt nicht ausüben.

Die Kristallisationsgeschwindigkeit der ausgeschiedenen Substanz war recht erheblich. Es sei an die Bildung von großen Kristallskeletten erinnert, die entstanden waren durch bloßes Erhitzen des erstarnten Glases auf die Entglasungstemperatur ohne nachfolgende thermische Behandlung zwecks weiterer Entwicklung. Ebenso war das spontane Kristallisationsvermögen verhältnismäßig groß.

Der Einfluß des Aluminiumoxydgehalts der Schmelze auf die Ausscheidungsform des Trübungsmittels trat ebenfalls deutlich hervor; es war zu erkennen, daß die Größe der einzelnen Trübungskörper mit wachsendem Gehalt an Aluminiumoxyd abnahm. Es waren bei der Reihe II die Ausscheidungen der aluminiumoxydfreien Schmelzen durchweg merklich größer als bei entsprechenden aluminiumoxydhaltigen und sonst gleich behandelten. Besonders klar trat dies hervor bei den calciumfluoridhaltigen Gläsern II 24 und 25. Bei gleicher thermischer Behandlung zeigte ersteres ausschließlich Globulite, die zweite, aluminiumoxydfreie Schmelze sonst analoger Zusammensetzung war erfüllt von Kristallskeletten nicht unbedeutender Größe.

Der Einfluß der thermischen Behandlung läßt sich dahin kennzeichnen, daß die Ausbildung der Trübungsmittel sich um so mehr der des normalen Kristalles nähert, je länger die betreffende Schmelze in dem Entglasungs-Temperaturintervall gehalten wurde. Besonders deutlich war das erkennbar bei der Ausbildung von Kristallskeletten der Schmelzen gleicher Zusammensetzung und verschiedener Temperaturbehandlung.

Die Schmelzen I 4, II 1, 2 und III 1a hatten die gleiche ursprüngliche Zusammensetzung. Die bei 1130° hergestellte Schmelze I 4 erstarnte klar und begann sich bei 650° zu trüben. Die Trübung hatte sich hauptsächlich in Form von groben Globuliten und sehr kleinen Kristallskeletten ausgeschieden. Die bei niedrigeren Temperaturen erschmolzenen Gläser II 1 und 2 erstarrten sofort in getrübtem Zustand. Ihre Schlitte zeigten sehr grobe Globulite. In Schmelze III 1a mit langer Temperaturbehandlung in dem kritischen Intervall zwischen 900° und 630° war die Trübung teils durch sehr große Kristallskelette, teils durch gut ausgebildete Würfel verursacht.

Die Abscheidung des Trübungsmittels als Skelette oder als Würfel verschiedener Größenordnung ließ sich durch bloße Temperaturbehandlung nicht beeinflussen. Bei denen in dieser Hinsicht aufschlußreichsten Schmelzen III war zu beobachten, daß in den Zonen hauptsächlichen Kristallskelettvorkommens diese teilweise erhebliche Abmessungen erreichten, daß sie aber gleichzeitig alle trübende Substanz an sich gezogen hatten; es kamen in ihrem Bereich so gut wie keine Globulite oder Würfel vor. Ebenso war es in den Zonen der Würfelausscheidung sehr selten, daß dazwischen Skelette eingelagert waren; wohl aber waren hier Globulite festzustellen, die andeuteten, daß Gelegenheit zu verhältnismäßig ungestörtem Einzelwachstum gegeben war.

Nach der Lehmannschen Erklärung müßte es sich in den würfelfältigen Zonen um solche geringerer, in den skeletterfüllten um solche höherer Trübungsmittelkonzentration handeln, beziehungsweise kann der Gehalt an Trübungsmitteln auch der gleiche gewesen sein, aber die Zusammensetzung des Grundglases in diesen Zonen geschwankt haben und damit Änderungen in den Löslichkeitsverhältnissen des Trübungsmittels eingetreten sein. Es müßten aber bei Berücksichtigung letzterer Annahme diese Verschiedenheiten recht klein sein, da die Brechungsindizes des Grundglases in verschiedenen Zonen keinen Unterschied erkennen ließen.

Die von der Lehmannschen Theorie verlangten großen Kristallisationshöfe um Kristallskelette waren auch zu erkennen. Die Skelette lagen meist ganz frei in dem Grundglas; bemerkenswert waren in dieser Hinsicht die scharfen Grenzen zwischen würfel- und skelethaltigen Zonen, die sich durch ein ausscheidungsfreies Band kennzeichneten, wie die Figg. 11 und 12 zeigen.

Diejenigen Schmelzen, deren Trübungsmittel sich in feiner Verteilung als Globulite ausgeschieden hatten, waren sehr gleichmäßig getrübt. Auch unter dem Mikroskop waren keine wesentlichen Unterschiede der Trübungsdichte zu beobachten, siehe Figg. 4 und 5. Aber auch bei stärkerer Ausbildung des Trübungsmittels kann dieses sehr gleichmäßig verteilt sein, wie Figg. 6 und 7 zeigen. Bei diesen Präparaten handelte es sich um solche, die keiner oder doch keiner sehr intensiven thermischen Behandlung unterworfen waren. Die deutlich zonenartige, ungleichmäßige Trübung trat durchweg nur bei solchen Schmelzen auf, die eine längere Temperaturbehandlung erfahren hatten.

Es läßt diese Tatsache darauf schließen, daß die besprochene Erscheinung weniger bedingt war durch ur-

sprüngliche Konzentrationsunterschiede bzw. durch nachträgliche Entmischung, sondern in der Hauptsache durch die Vorgänge bei dem Wachstum der Kristalle. Die hohe Viscosität der Schmelzen, die einen Ausgleich der durch die Kristallisation bedingten Verarmung an gelöstem Trübungsmittel über größere Entfernung hin unmöglich macht, spielt eine große Rolle; es entstehen dadurch Zonen verschiedener Trübungsmittelkonzentrationen, die sich in der Ausbildung der kristallisierten Substanz auswirken.

## 2 a. Technische Schlüsse.

Die oben beschriebenen Ergebnisse bringen außer der Feststellung der Trübungskörper die wissenschaftliche Begründung für eine Reihe von bisher auf Grund empirischer Ableitungen angewandten technischen Methoden. Zur Erläuterung dieser Ergebnisse muß auf die wissenschaftlichen Grundlagen der Trübungswirkung eingegangen werden:

Nach G. Schulz<sup>8)</sup> zeigt ein Medium dann eine Trübung, wenn die eintretenden Lichtstrahlen nicht ungehindert hindurchgehen können, sondern das Licht zerstreut wird und den bestrahlten Körper nach allen Richtungen hin verläßt. Schulz definiert die Trübungsstärke als denjenigen Teil des eintretenden Lichtes, der innerhalb des in Betracht gezogenen Querschnitts seitlich abgelenkt wird.

Diese Definition setzt voraus, daß das getrübte Medium inhomogen ist, daß also in verschiedenen getrübten Gläsern in der Raumseinheit der Grundmasse Körper von verschiedener Größe und Anzahl verteilt sein müssen, durch die die seitliche Ablenkung des eintretenden Lichts hervorgerufen wird; diese ausgeschiedenen Partikel sind eben die „Trübungsmittel“ der betreffenden Grundmasse.

Die Ablenkung der Lichtstrahlen kann bewirkt werden durch 1. Brechung, 2. Reflexion und 3. Beugung. Jede dieser Erscheinungen kann also für sich allein Trübung bedingen, doch wirken praktisch stets zwei oder alle von ihnen gleichzeitig.

Der Betrag der Ablenkung der Lichtstrahlen durch Brechung wächst mit dem Unterschied der Brechungsexponenten von Grundmasse und ausgeschiedenem Trübungsmittel. Man bezeichnet diese Differenz als positiv, wenn der Brechungsexponent des Trübungsmittels größer als der der Grundmasse ist, als negativ im umgekehrten Falle. Da mit der Häufigkeit der Lichtbrechung innerhalb des getrübten Mediums ein größerer Teil des einfallenden Lichts abgelenkt wird, so wächst die Intensität der Trübung mit der spezifischen Anzahl der ausgeschiedenen Teilchen.

Die Trübung durch Reflexion des eintretenden Lichtes an den Partikeln des Trübungsmittels spielt ebenfalls eine wesentliche Rolle. Sie wächst auch mit dem Unterschied der Brechungsexponenten. Totalreflexion wird öfters eintreten, da die trübenden Körperchen alle möglichen Lagen einnehmen.

Zur Brechung und Reflexion tritt zuletzt noch Beugung des Lichts. Voraussetzung für diese Erklärung des Auftretens von Trübungen ist, daß die ausgeschiedenen Teilchen in ihren Abmessungen nicht unter diejenigen der Wellenlängen des sichtbaren Lichts sinken.

Auf Grund dieser Betrachtung muß die Teilchengröße und der Dispersionsgrad des Trübungsmittels verschieden sein, je nach den optischen Anforderungen, die an das getrübte Glas gestellt werden. Wird, wie bei Emails, in erster Linie ein starkes Reflexionsvermögen verlangt, so muß der Unterschied der Brechungsexponenten von Glas und Trübungsmittel möglichst groß sein. Diesen Unterschied negativ zu wählen und die ausgeschiedenen Teilchen möglichst klein zu halten, ist am günstigsten. Erwünscht ist ferner ein hoher Brechungsexponent der Grundmasse.

Soll das getrübte Glas, wie beispielsweise dasjenige von Umhüllungskörpern bei Lichtquellen, große Lichtdurchlässigkeit mit guter Zerstreuungsfähigkeit verbinden, so sollte das Trübungsmittel verhältnismäßig grob und weniger zahlreich in dem Grundglase verteilt sein; der Unterschied der beiden Brechungsexponenten ist dann ebenfalls groß zu wählen.

Aus dieser Auffassung des Trübungsvorganges, die Anregungen aus den optischen Verhältnissen der Kolloidchemie übernommen hat, ergibt sich, daß eine Opazität des Trübungsmittels an sich nicht erforderlich, sondern daß das Wesentliche der Unterschied der Brechungsexponenten von Grundmasse und Trübungsmittel ist; daß also mit anderen Worten nicht jedes beliebige Trübungsmittel für ein Glas bestimmter Eigenschaften in Frage kommt.

Die mikroskopischen Untersuchungen der vorliegenden Arbeit haben nun gezeigt, daß sich das Fluoridtrübungsmittel bei schneller Abkühlung durchweg sehr fein verteilt abscheidet, ohne in diesem Zustand bestimmte äußere Umrisse zu zeigen. Da diese Ausscheidungsform wie oben dargelegt, in technischen Emails die beste Trübungswirkung bedingt, so ist hier eine wissenschaftliche Begründung geliefert für die bisher auf Grund empirischer Beobachtungen als besonders günstig erkannte thermische Nachbehandlung, die darin besteht, daß die vom Aufbrennvorgang her noch flüssige Schmelze zunächst brutal abgeschreckt und dann nochmals kurz erhitzt und schnell abgekühlt wird. Bei der Abkühlung der so nacherhitzten Stücke ist die abzuführende Wärmemenge geringer als die vom Aufbrennvorgang stammende, die Kristallisationszeit ist deshalb kürzer und die Kristalle werden kleiner. Vereinzelt können sich aber, insbesondere wenn infolge der Form des zu emaillierenden Körpers besonders ungünstige Abkühlungsverhältnisse vorliegen, auch bei der Wiedererhitzung gröbere Ausscheidungen entwickeln, besonders in Form von unregelmäßig verteilten sehr kleinen Kristallskeletten nach Art der in Figg. 4 und 5 dargestellten Gebilde.

Da bei Emailen eine stärkere Vergrößerung der Trübungsmittelkristalle außer ungleichmäßiger und schwächerer Trübung auch noch andere physikalische Eigenschaften des Glases, z. B. die Elastizität, verändert und deshalb zu technisch verfehlten Produkten führt, so muß der Abkühlung, d. h. der Trübungsmittelkristallisation, besondere Aufmerksamkeit gewidmet werden, gegebenenfalls muß die Form des zu emaillierenden Gegenstandes günstigen Kristallisationsbedingungen angepaßt werden.

Wenn auch, wie gezeigt, die chemische Zusammensetzung der Schmelze Einfluß auf die Ausbildungsform des Trübungsmittels hat, so ist, wie oben dargelegt, doch für Erzielung einer für die Trübung günstig dimensionierten Ausscheidung der Trübungskristalle die Temperaturbehandlung dabei von ausschlaggebender Bedeutung. Es sei in diesem Zusammenhang auf eine Arbeit von Zschimmer<sup>15)</sup> über das „Rauhwerden“ von Phosphatglas für Beleuchtungszwecke verwiesen, der zu

ähnlichen Ergebnissen bei Verwendung von Phosphaten als Trübungsmitteln kommt.

Wie oben nachgewiesen, scheiden Schmelzen mit Natriumfluorid- und Aluminiumfluoridzusatz hauptsächlich Natriumfluoridkristalle aus. Diese Verbindung begünstigt die Herstellung eines technisch günstig getrübten Emails dadurch, daß seine Kristallisationstemperatur unter den in Betracht kommenden Verhältnissen verhältnismäßig tief liegt. Infolge der vorhandenen hohen Viscosität der Schmelze und des gleichzeitigen schnellen Durchlaufens des kritischen Temperaturintervalls ist keine Gelegenheit zur Ausbildung unerwünschter größerer Individuen gegeben. Wo diese Bildung infolge besonderer thermischer Behandlung vorliegt, ist aus der Struktur zu erkennen, daß die Kristallisation auch hier bei verhältnismäßig niedriger Temperatur und hoher Massenviscosität vor sich ging.

Zum Vergleich werden in Figg. 1 und 2 zwei Aufnahmen von mit „Leukonin“ getrübten technischen Emails gezeigt. Außer diesem Trübungsmittel war dem Versatz noch Kryolith zugesetzt. Man sieht deutlich den grundlegenden Unterschied in der Ausscheidungsform der beiden Trübungsmittel. Das „echte“ Trübungsmittel ist verhältnismäßig grob in dem Glase verteilt; es liegt hier sichtlich in demselben Zustand vor, in dem es fein gemahlen der Rohmaterialienmischung zugesetzt wurde. Im Gegensatz dazu ist das Fluorid in Form kleinstter Globulite in der Masse verteilt. Es ist dies ein Beweis für die Richtigkeit der Annahme, daß die „echten“ Trübungsmittel in der Schmelze größtenteils ungelöst bleiben.

#### Literaturnachweis.

- 1) Benrath, DINGLERS polytechn. Journ. 1869, 239.
- 2) Encquist, Chem. Engineer. 1909, 10.
- 3) Bock, Chem.-Ztg. 1908, 730.
- 4) Vondracek, Sprechsaal 1909, 23.
- 5) Landrum, Trans. Americ. Ceram. Soc. 10, 579.
- 6) Shaw, Trans. Americ. Ceram. Soc. 10, 577.
- 7) Esch, Ber. Dtsch. keram. Ges. 1924, 35.
- 8) Schulz, Keram. Rdsch. 1924, 621.
- 9) Henze, Keram. Rdsch. 1926, 12.
- 10) Otremba, Keram. Rdsch. 1926, 105, 219.
- 11) Vielhaber, Keram. Rdsch. 1925, 29, 30.
- 12) Vogt, Die Silicatschmelzlösungen. Christiania 1903/04, S. 40, 216.
- 13) Vogt, Die Silicatschmelzlösungen. Christiania 1903/04, II, S. 168.
- 14) Tschermak, Lehrbuch der Mineralogie 1905, S. 688.
- 15) Zschimmer, Hesse, Stoeß. Sprechsaal 1925, 32.
- 16) Lehmann, Ztschr. Krystallogr. Mineral. 1, 458.
- 17) Nacken, Neues Jahrb. Mineral., Geol., Paläont. Abt. A bzw. B. 1915, 133; 1917, 191. [A. 300.]

## Fortschritte auf den Gebieten der ätherischen Öle und der Terpenchemie in den Jahren 1924 und 1925.

Von Dr. KONRAD BOURNOT, Miltitz bei Leipzig.

(Eingeg. 12. Dezember 1926.)

(Fortsetzung v. S. 513.)

gasförmiges Toluol in Gegenwart von Sauerstoff oder Luft (z. B. 1 Teil Toluol und 14 Teile Luft) über einen Katalysator aus Uran- und Molybdänoxyd oder Uran-, Molybdän- und Kupferoxyd bei einer Temperatur von 300 bis 700° und Über- oder Unterdruck leitet.

*Hexahydrobenzaldehyd*,  $C_7H_{12}O$ . Darstellung: Hexahydrobenzaldehyd stellten A. Franke und F. Sig mund<sup>152)</sup> nach folgender Methode mit gutem Erfolge dar: Benzoesäureäthylester wurde nach Sabatier und Senderens zum Hexahydrobenzoesäureäthylester hydriert, der so gewonnene Ester ver-

#### Acyelische Aldehyde.

*Citronellal*,  $C_{10}H_{18}O$ . Bildung: Durch katalytische Reduktion von Citral mit Wasserstoff bei 190° und verminderter Druck unter Verwendung von Nickel erhielt R. Escourrou<sup>150)</sup> inaktives Citronellal. Daselbe Ergebnis wurde erzielt durch katalytische Hydrierung bei 180° und gewöhnlichem Druck.

#### Aromatische Aldehyde.

*Benzaldehyd*,  $C_7H_6O$ . Gewinnung: Nach A. E. Craver<sup>151)</sup> gewinnt man Benzaldehyd, wenn man

<sup>150)</sup> Les Parfums de France 1925, 93.

<sup>151)</sup> Engl. Pat. 189 091 vom 12. 9. 1922.

<sup>152)</sup> Monatsh. Chem. 46, 61 [1925].