

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

### III. Mitteilung.

#### Untersuchungen über die Ursachen des Fluorverlustes beim Erschmelzen von Gläsern und Emails mit Fluoridzusätzen.

Von G. AGDE und H. F. KRAUSE,

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

(Eingeg. 12. Nov. 1926.)

Bei der Herstellung von Gläsern und Emails, denen Fluoride zugesetzt werden, spielt der beim Schmelzvorgang eintretende Verlust an Fluor eine wesentliche Rolle bei der Berechnung der Versätze. Es ist bisher nicht gelungen, experimentell festzustellen, in welcher Weise dieser „Abbrand“ vor sich geht, ebenso ist die Abhängigkeit dieses Vorgangs von den besonderen Herstellungsbedingungen nur oberflächlich bekannt.

In älteren Veröffentlichungen wird größtenteils die Vermutung geäußert, daß alles Fluor der zugesetzten Fluoride während des Schmelzens aus der Masse entweicht, und zwar wird allgemein eine Umsetzung der Fluoride mit Kieselsäure und Silicaten zu Siliciumtetrafluorid angenommen, wobei letztere Verbindung entweichen und so die Fluorverluste bedingen soll.

Neuere Arbeiten haben erkennen lassen, daß nur beim Vorliegen besonderer Bedingungen eine restlose Austreibung des vorhandenen Fluors in Frage kommt, während in der Mehrzahl der Fälle der Fluorabbrand nur einen Bruchteil der gesamten zugesetzten Menge beträgt. Auch bei den meisten dieser Arbeiten wird die Bildung von Siliciumtetrafluorid angenommen.

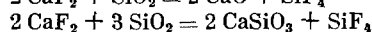
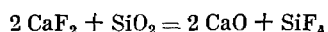
Einige diese Fragen berührende Veröffentlichungen wurden bereits im ersten Teile dieser Arbeit erwähnt.

G. Vogt<sup>1)</sup> analysierte eine flußspathaltige Porzellanglasur vor und nach dem Brennen bei 1300°, er stellte fest, daß nach dem Brennen alles Fluor verschwunden war; er nimmt deshalb eine Umsetzung des Flußspats mit Kieselsäure zu Siliciumfluorid und Calciumoxyd an. Die erhaltene Glasur war nicht getrübt.

Grünwald<sup>2)</sup> stellt folgende „Leitsätze“ auf:

1. Das Fluor scheint nur unter gewissen Bedingungen aus dem schmelzenden Email zu entweichen, nämlich bei sehr hoher Schmelztemperatur, längerer Schmelzdauer und bei genügenden Mengen von vorhandener Kieselsäure, um als Siliciumfluorid fortzugehen;
2. bei den für Emailschnelzen üblichen Temperaturen bleibt ein kleinerer oder größerer Teil des Fluors, von zugesetztem Flußspat, Kryolith usw. herrührend, im Email in gebundenem, möglicherweise in eingeschmolzenem Zustande zurück.

Eine neuere Arbeit auf diesem Gebiet stammt von H. Musiol<sup>3)</sup>. Er rechnete einen Teil der leider sehr wenig zahlreich vorhandenen Analysenangaben der Literatur nach unter dem Gesichtspunkt, ob der Fluorverlust tatsächlich in Form von Siliciumfluorid vor sich gegangen ist; er kommt zu dem Ergebnis, daß das nicht der Fall sein kann. Musiol zieht in erster Linie eine Arbeit von Meyer und Havas<sup>4)</sup> heran, in der diese Forscher auf Grund ihrer Analysen eine Siliciumfluoridbildung annehmen zu dürfen glaubten. Musiol ging bei seiner Untersuchung so vor, daß er nachprüfte, ob die den Formeln



entsprechende Menge Kieselsäure nach dem Erschmelzen der Gläser verschwunden war. Er stellte fest, daß dies nicht der Fall war, sondern im Gegenteil ein kleiner Mehrgehalt an Kieselsäure auftrat gegenüber der synthetischen Zusammensetzung der betreffenden Schmelzen. Es ergab sich, daß der Gehalt an Kieselsäure und Aluminiumoxyd nach dem Schmelzen nur innerhalb der Fehlergrenzen verändert war; bei den Alkalien konnte ein kleiner Verlust an Natriumoxyd festgestellt werden, ebenso bei Borsäure. Musiol nimmt deshalb an,

daß der Fluorverlust entweder durch Entweichen von molekularem Fluor oder von Borfluorid vor sich gegangen sei. Er bemerkt außerdem, daß der Betrag des Fluorverlustes abhängig sei von der Art des betreffenden Fluorides sowie von der thermischen Behandlung der Schmelze. Musiol vermutet weiter, daß bei der erwähnten Porzellanglasur von Vogt, die mit Flußspatzusatz erschmolzen wurde, das Fluor entweder allein entwich und hiervon unabhängig ein Alkali- und Tonerdeverlust eintrat, oder daß das Fluor als Alkali- und Aluminiumfluorid sublimierte.

Experimentelle Belege für seine Ausführungen hat Musiol nicht gegeben.

Eine weitere, mit experimentellen Untersuchungen belegte Arbeit über den Fluorverlust stammt von E. Muschiol<sup>5)</sup>. Er bestimmte den Fluorgehalt eines in einem technischen Wannenofen für 500 kg Beschickung schmelzenden Emails bei fortschreitender Schmelzdauer. Seine wesentlichen Angaben seien hier angeführt:

Nach der Zusammenstellung des Rohmaterialiensatzes sollte das fertige Email folgende Zusammensetzung haben: 56,3 % SiO<sub>2</sub>, 9,1 % B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 11,3 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,3 % CaO, 0,6 % MgO, 19,5 % Na<sub>2</sub>O, 10,4 % F. Die zu untersuchenden Proben wurden zu den angegebenen Zeiten aus dem Schmelzofen entnommen und der Fluorgehalt bestimmt. Die Temperaturen wurden mit dem Ardometer gemessen.

	Stunden nach Schmelzbeginn	Temperatur Grad	F-Gehalt Proz.	F-Verlust Proz.
1. Beschickung	1	970	8,1	22,2
	2	1050	7,4	28,8
	3	1180	6,7	33,3
2. "	1	910	8,21	21,2
	2	980	7,51	27,6
	3	1090	7,24	30,4
3. "	1	960	7,24	36,4
	2	1000	6,70	35,7
	3	1030	6,54	37,3

Nach 24stündigem Schmelzen desselben Glases in einem Laboratoriumsofen bei 1100–1200° betrug der Fluorgehalt noch 3,07 % entsprechend einem Verlust von 71,1 %.

Dieselbe Untersuchung geschah bei einem anderen Email, das folgende synthetische Zusammensetzung hatte: 45,5 % SiO<sub>2</sub>, 10,6 % B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 11,7 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3,7 % CaO, 0,9 % MgO, 21,3 % Na<sub>2</sub>O, 11,8 % F.

Diese Schmelze zeigte folgenden Gang des Fluorverlustes:

	Stunden nach Schmelzbeginn	Temperatur Grad	F-Gehalt Proz.	F-Verlust Proz.
1. Beschickung	1	950	6,33	46,3
	2	1100	5,27	55,3
	3	1220	4,55	61,6
2. "	1	870	6,45	45,3
	2	910	5,59	52,7
	3	1000	5,61	52,4
3. "	1	900	6,3	46,7
	2	1020	5,7	51,7
	3	1070	5,55	52,9

24stündiges Schmelzen des Glases im Laboratoriumsofen bei 1100–1200° ergab den Fluorgehalt von 2,99 % entsprechend einem Abbrand von 74,6 %.

Leider sind von dem Verfasser keine Vollanalysen angegeben worden, so daß aus dieser Arbeit lediglich sicher nachgewiesen werden kann, daß sich nur ein Teil des Fluorgehalts

verflüchtigt, auch bei sehr langer Erhitzungsdauer und bei Temperaturen, die höher liegen als bei normalen technischen Verhältnissen.

Demnach werden folgende, einen Fluorverlust bedingende Umsetzungen in der Schmelze angenommen:

1. Die Bildung und Verdampfung von Siliciumfluorid aus Fluorid und Kieselsäure;
2. die Bildung und Verdampfung von Borfluorid aus Borsäure und Fluorid;
3. die Zersetzung der Fluoride unter Bildung von molekularem Fluor;
4. die Bildung und Verdampfung von Flußsäure;
5. die Sublimation unzersetzter Fluoride.

Aus dem früher Gesagten geht hervor, daß zwar allgemein ein Verlust an Fluor vermutet wird durch Bildung und Entweichen von gasförmigem Siliciumfluorid, daß aber ein experimenteller Nachweis dieses Vorgangs bisher nicht erbracht worden ist. In letzter Zeit dagegen gewinnt die Anschauung, das Entweichen des Fluors geschehe in Form von Borfluorid, molekularen Fluors und auch von Flußsäure, mehr an Boden, ohne daß aber auch für diese Hypothesen Belege gebracht worden sind.

Von der früher allgemein verbreiteten Anschauung, daß beim Einschmelzen alles Fluor aus der Masse entweicht, ist man abgekommen, da man an der Tatsache nicht zweifeln konnte, daß durch Analyse stets noch der größte Teil des Fluors nachgewiesen werden konnte. Die einzige in der Literatur auffindbare Analyse ist die von Vogt<sup>1)</sup>, in der das aus Flußspat stammende Fluor tatsächlich restlos verschwunden zu sein scheint. Da es sich aber um eine bei 1300° ersmolzene Porzellan glasur handelt, so sind die hier vorliegenden Verhältnisse nicht ohne weiteres auf die, wesentlich niedrigeren Temperaturen ausgesetzten, leicht schmelzbaren Emails zu übertragen.

Es fällt bei den Versuchen von Muschiol auf, daß bei weitem der Hauptverlust des Fluors in der ersten Zeit nach Schmelzbeginn stattfindet, während er später in sehr viel geringerem Maße vor sich geht; eine Erscheinung übrigens, die auch schon Hava<sup>2)</sup> analytisch nachgewiesen und beschrieben hat. Die Ergebnisse von Muschiol (s. S. 886) zeigen ein den Hava<sup>2)</sup> schon Angaben ganz analoges Bild. Bei Schmelze I von Muschiol sind der ersten Stunde 66–98 % des in drei Stunden auftretenden gesamten Fluorverlustes zuzurechnen; bei Schmelze II 75–88 %. Bei höherer Temperatur treten größere Verluste ein.

Es liegt nahe, eine Erklärung dieser Erscheinung in der Richtung zu suchen, daß der Zustand der Glas-schmelze wesentlich ist für den Betrag des Fluorverlustes, einmal dahin gehend, daß für Umsetzungen, wie sie oben angeführt sind, die Reaktion der Komponenten in der Form erfolgt, in der sie im Rohmaterialgemisch vorliegen, daß also z. B. die Bildung von Siliciumfluorid aus Kieselsäure und Fluorid begünstigt wird, wenn die Kieselsäure als Anhydrid vorliegt, dagegen gehemmt wird, wenn die Kieselsäure bereits Silicate gebildet hat bzw. in Lösung gegangen ist.

Die Entstehung von Flußsäure und ein dadurch bedingter Fluorverlust kann nur in dem ersten Stadium des Schmelzvorganges angenommen werden, solange noch Wasser in irgendwelcher Form in der Schmelze vorhanden ist.

Wenn bei der Glasbildung überhaupt die Entstehung von Silicaten der verschiedensten Art angenommen wird, so kann auch eine Aufnahme der Fluoride in Molekülverbände vermutet werden, sei es als kryolithartige oder fluorhaltige Verbindungen anderer Art, von denen ja eine große Anzahl bekannt ist. Auf solchen Überlegungen

dürfte wohl auch die in den vorstehenden Abschnitten erwähnte, verschiedentlich geäußerte Vermutung beruhen, daß Kieselfluornatrium oder Aluminiumfluorid sich in der Schmelze bilden und durch ihre Ausscheidung infolge Unlöslichkeit die Trübung des Glases hervorrufen.

Außer diesen Gründen kann aber die Tatsache des hauptsächlichsten Fluorverlustes bei Schmelzbeginn noch eine andere, mehr physikalisch-chemische Erklärung finden: bei dem meist nicht unbeträchtlichen Dampfdruck der verwendeten Fluoride kann eine Sublimation derselben bei höheren Temperaturen ebenfalls zu merklichen Verlusten führen. Dieser Sublimationsverlust wird dann vermindert, wenn das Fluorid schnell von der Schmelze gelöst wird und eine wesentlich höhere Temperatur notwendig ist, um es aus der Lösung zu verdampfen. Auch hier also wird der Hauptverlust an Fluor so lange eintreten, als wesentliche Teile der Rohmaterialienmischung noch nicht zum Schmelzen gebracht sind, wie mit andern Worten eben gesagt: bei Schmelzbeginn.

Es erschien nach allem bei Beginn der eigenen Untersuchungen unbedingt notwendig, zur Klärung des Verlaufs des Fluorverlustes den Versuch zu machen, etwa auftretende gasförmige Umsetzungsprodukte tatsächlich nachzuweisen.

Einige im Laboratorium unternommene Vorversuche führten jedoch zu keinem Ergebnis.

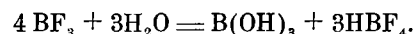
Da bei den technischen Schmelzöfen Gelegenheit geboten ist, größere, über der Schmelze abgehende Gasmassen zu untersuchen, so wurden in einem Emailierwerk dahingehende Versuche angestellt. (Schelder Hütte, Niederscheld bei Dillenburg.)

Es wurde dabei in erster Linie festzustellen versucht, ob in den Gasen Siliciumfluorid und Borfluorid nachzuweisen waren.

Der Ofen, an dem die Untersuchungen vorgenommen wurden, war ein Halbgas-Rekuperativofen, dessen Wanne mit dem zu schmelzenden Rohmaterialgemisch von oben beschickt wurde.

Das zu untersuchende Abgas wurde zwischen Wanne und Rekuperator durch ein gut abgedichtetes Rohr entnommen und nach mechanischer Reinigung von Flugstaub durch destilliertes Wasser geleitet. Die Anwesenheit von Siliciumfluorid hätte sich durch Abscheidung von gallertiger Kieselsäure und durch Nachweis von Kieselfluorwasserstoffsäure angezeigt.

Obwohl große Gasmengen durch die Apparatur gingen, die zu verschiedenen Schmelzzeiten entnommen wurden, konnte der Nachweis von Siliciumfluorid nicht erbracht werden, die Prüfung auf Fluorid ergab bei Zugabe von Calciumchlorid ein sehr zweifelhaftes Ergebnis. Ebenso wenig konnte Borsäure in der Absorptionsflüssigkeit einwandfrei nachgewiesen werden, die auf das Auftreten von Borfluorid hätte schließen lassen können entsprechend der Gleichung



Bei diesen Untersuchungen bereitete es große Schwierigkeiten, das Gas vollkommen frei von Flugstaub zu erhalten; erst durch Verwendung mehrerer kleiner Staubfänger in Verbindung mit einer geringen Strömungsgeschwindigkeit ließ sich staubfreies Gas erhalten. In der betreffenden Schmelzanlage wurde über das starke Auftreten von Staub hinter der Schmelzwanne geklagt. Dieser Mißstand schien bedingt durch die Art des Beschickungsvorganges in Verbindung mit dem starken Feuerungszug.

Der Staub wurde einer qualitativen Untersuchung unterzogen. Es ergab sich, daß alle Bestand-

teile der Rohmaterialienmischung in ihm nachzuweisen, daß aber Natrium, Aluminium, Bor und Fluor in ihm stärker vertreten waren, als der Zusammensetzung des Versatzes mit Kryolith als Trübungsmittel entsprochen hätte.

Gasuntersuchungen, bei denen als Absorptionsmittel Calciumchloridlösung verwendet wurde, ergaben zwar eine leichte Trübung, sie war aber so schwach, daß nicht einwandfrei festgestellt werden konnte, ob es sich hier tatsächlich um eine Fällung von Calciumfluorid handelte, die auf das Auftreten von Flußsäure hingewiesen hätte.

Es sei bei dieser Gelegenheit erwähnt, daß von Bock<sup>7)</sup> vor Schäden gewarnt wurde, die aus siliciumfluoridhaltigen Gasen von Email- usw. Fabriken entstehen könnten. Es wurde sogar eine Unschädlichmachung dieses Gases durch Umsetzung in Kieselfluornatrium nach dem Beispiel der Superphosphatindustrie vorgeschlagen, ein Vorschlag übrigens, der schon bald nach seiner Veröffentlichung von Meyer und Havas<sup>4)</sup> als überflüssig angegriffen wurde.

Um nun bei zwar kleinen Mengen ein nicht so stark wie bei technischen Verhältnissen verdünntes Abgas des Schmelzvorganges zur Untersuchung kommen zu lassen, wurden einige Rohmaterialienmischungen in einer einfachen, geschlossenen Apparatur im elektrischen Ofen eingeschmolzen. Die abgehenden Gase wurden in einem vorgelegten Kugelrohr und dahintergeschalteter Absorptionsflasche absorbiert. Als Flüssigkeit wurde teilweise Wasser, teilweise Calciumchloridlösung verwendet.

Der Tiegel wurde mit je etwa 10 g Rohmaterialienmischung beschickt. Nach dem Erkalten waren weißgetrübte, glattgeschmolzene Gläser entstanden, der Porzellantiegel war gesprungen. Die Absorptionsflüssigkeit wurde nach beendeter Schmelze auf dem Wasserbad auf ein kleines Volumen eingedampft und auf Fluor, Bor und Natrium geprüft.

Eine Trübung, die von etwa ausgeschiedener Kieselsäure aus zersetztem Siliciumfluorid herrühren konnte, war bei keinem Versuch zu beobachten.

Die qualitative Prüfung auf Fluor ergab nur in einem Fall bei Schmelze A. 1 (s. S. 889) ein einwandfrei positives Ergebnis. Nach Vorschaltung eines mit Glaswolle gefüllten Turms blieb bei Wiederholung des Versuchs mit der betreffenden Schmelze sowie bei den anderen Rohmaterialienmischungen dieses klare positive Ergebnis jedoch aus. Es zeigte sich zwar bei Eindampfen der Calciumfluoridlösung auf ein sehr kleines Volumen stets eine schwache Trübung, doch konnte Fluor auch hierbei nicht einwandfrei nachgewiesen werden.

Der Borsäurenachweis konnte bei allen Schmelzen, in denen Borsäure enthalten war, einwandfrei erbracht werden, wenn er auch sehr schwach war. Ebenso konnten stets Spuren von Natrium, die nicht aus Behälterglas stammten, durch Flammenfärbung festgestellt werden.

Das Auftreten von Siliciumfluorid muß auf Grund dieser und am technischen Ofen angestellten Versuche in Abrede gestellt werden, da keinerlei Anzeichen für das Vorkommen dieser Verbindung gefunden wurden; betrug doch der Rückstand des im Kugelrohr befindlichen Absorptionswassers stets nur einige Zehntelmilligramme und war durch Glühen im elektrischen Tiegelofen und anschließende Behandlung mit Wasser vollkommen zum Verschwinden zu bringen. Borsäure ließ sich stets nachweisen, jedoch gelang es nicht, Borfluorid durch Fällung

mit Alkalisalzen festzustellen. Überhaupt entsprach die ganze Menge des Rückstandes der Absorptionsflüssigkeiten auch nicht annähernd derjenigen, die sich aus der Fluorumsetzung mit Kieselsäure, Borsäure oder Wasser hätte ergeben müssen.

Durch den einwandfreien, wenn auch schwachen Fluornachweis bei der erwähnten ersten Schmelze von A. 1 aufmerksam gemacht, wurde die Apparatur auf etwaige angesetzte Substanzen untersucht. Besonders an den kälteren Teilen der Apparatur hatte sich stets etwas Substanz niedergeschlagen, die gesammelt wurde. Unter dem Mikroskop zeigten sich kleine Würfel, die nicht doppelbrechend waren und einen zwischen 1,33 und 1,4° liegenden Brechungsindex zeigten. Der Rückstand löste sich restlos in Wasser und gab deutlich die Reaktionen auf Fluor und Natrium. Es kann mit Bestimmtheit angenommen werden, daß es sich hier um Fluoride handelt, und zwar anscheinend hauptsächlich um Natriumfluorid, das während des Schmelzens sublimierte und sich an den kälteren Teilen der Apparatur niederschlug.

Der sichere Nachweis von Fluor bei der erwähnten ersten Schmelze läßt sich also durch Herüberreißen sublimierten Fluorids in das Kugelrohr deuten, zumal nach der beschriebenen Änderung der Apparatur dieser Nachweis nicht mehr einwandfrei gelang.

Die Flüchtigkeit der meisten Fluoride ist nun bei höheren Temperaturen tatsächlich nicht unerheblich.

Es ergab sich z. B., daß eine Probe von 1,5045 g wasserfreien reinsten Aluminiumfluorids im Platintiegel während einer Stunde bei etwa 1000° erhitzt einen Gewichtsverlust von 0,5834 g erlitten hatte, entsprechend 43%. Eine weniger starke Flüchtigkeit ist von Waldbott für Kryolith festgestellt worden<sup>8)</sup>. Natriumfluorid, das im Platintiegel bei 860° erhitzt wurde, zeigte nach einer Stunde einen Gewichtsverlust von 14,2%.

In der in diesem Zusammenhang bereits erwähnten Arbeit von Havas<sup>9)</sup> wurden einige Gläser unter Zusatz verschiedener Fluoride bei 900–1000° erschmolzen und der Fluorverlust analytisch festgestellt. Es ergaben sich für die einzelnen Arten der verwendeten Fluoride verschiedene Werte: der Verlust an Fluor betrug in Prozenten des ursprünglich vorhandenen Fluorgehaltes bei: Aluminiumfluorid 36,9%, Calciumfluorid 33,7%, Natriumfluorid 15,3%, Kryolith 15,3%. Es sind das Zahlen, die mit den vorher angegebenen für die Flüchtigkeit der freien Fluoride in einem ähnlichen Verhältnis stehen, wenn man von Calciumfluorid absieht.

Es sei nochmals auf die Angaben von Vogt<sup>1)</sup> zurückgekommen. Er analysierte von seiner Porzellan- glasur sowohl das Rohgemisch als auch die bei 1300° hergestellten Schmelze, die vollkommen klar war.

Rohgemisch		Schmelze	
68,22 0/0 = 66,91 0/0	SiO <sub>2</sub>	70,84 0/0	70,11 0/0
13,89 0/0 = 13,62 0/0	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,12 0/0	14,27 0/0
3,06 0/0 = 9,74 0/0	CaO	10,41 0/0	10,20 0/0
5,27 0/0 = 5,17 0/0	Na <sub>2</sub> O	4,63 0/0	5,42 0/0
4,91 0/0 = 0/0	Ca		
4,65 0/0 = 4,56 0/0	F		

In Spalte 4 sind die Zahlen angegeben, die sich ergeben bei der Annahme des Fluorverlustes durch Flüchtgehen von molekularem Fluor, also ohne irgendwelche Umsetzungen. Vogt entnimmt aus diesen Ergebnissen, daß alles Fluor in Form von Siliciumfluorid verschwunden sei; dieser Ansicht kann aber auf Grund obiger Zusammenstellung nicht zugestimmt werden, denn der Kieselsäuregehalt hat sich nicht entsprechend verändert. An den dem ursprünglichen Calciumfluoridzusatz ent-

sprechenden Calciumoxydgehalt — im Sinne der analytischen Bestimmung — sind keine Änderungen eingetreten. Dagegen ist die Abnahme des Alkaligehalts kennzeichnend auch für die Zusammensetzungsänderung, wie sie bei den weiter unten angegebenen eigenen Schmelzen auftreten. Wenn also auch bei den hier anzunehmenden nicht unerheblichen Fehlergrenzen in der Schlußfolgerung Vorsicht geboten ist, so bleibt doch als wahrscheinlich die Möglichkeit des Fluorverlustes in Form von Flußsäure oder Sublimation von Alkalifluorid bzw. beide Möglichkeiten. Eine Reaktion des Fluors mit Kieselsäure scheint nicht in Frage zu kommen.

Ebenso ist bei den von H a v a s angegebenen fluor- und borsäurehaltigen Emails eine der Umsetzung zu Siliciumfluorid entsprechende Veränderung des Kieselsäuregehalts nicht festzustellen; die Abnahme des Kieselsäuregehalts bei diesen Analysen gegenüber den Ausgangsmischungen liegt stets innerhalb der Fehlergrenzen, jedoch ist immer eine erhebliche Abnahme des Alkaligehalts und anscheinend auch des Borsäuregehalts festzustellen.

Die oben beschriebenen eigenen Versuche haben es wahrscheinlich erscheinen lassen, daß eine Bildung von Siliciumfluorid in der Schmelze nicht stattfindet. Die Bildung von Borfluorid kann hier, ebenso wie bei dem als zweifelhaft anzusprechenden Nachweis von Flußsäure, jedenfalls nur einen geringen Bruchteil des gesamten Fluorverlustes herbeiführen. Wahrscheinlicher dagegen ist, daß erhebliche Fluorverluste durch Sublimation entstehen.

Es ist deshalb versucht worden, diesen Verhältnissen durch analytische Verfolgung näherzukommen.

Um zunächst den Einfluß von Borsäure und Wasser auszuschließen, wurde eine Schmelze aus chemisch reiner Kieselsäure, wasserfreier Soda und Natriumfluorid ausgeführt. Die Rohmaterialien wurden im Platintiegel sorgfältig gemischt und im elektrischen Ofen eingeschmolzen. Auch hier trat der bei weitem größte Gewichtsabfall zu Anfang der Beheizung ein, wie folgende Aufstellung zeigt:

Schmelze A. 1.

Stunden nach Einsatz	Temperatur Grad	Gewicht Gramm	Gewichtsabnahme Gramm
0	910	4,7827	
0,5	895	3,8395	0,9432
1	890	3,8384	+ 0,0011
2	880	3,8354	+ 0,0030
4	875	3,8334	+ 0,0020
6	880	3,8321	+ 0,0013
8	880	3,8316	+ 0,0005

Bei alleiniger Berücksichtigung der Gewichtsabnahme, hervorgerufen durch Vertreibung der Kohlensäure der Soda, würde sich ein Gewichtsverlust von 0,7461 g gegenüber dem tatsächlichen von 0,9511 g ergeben. Unter Annahme, daß diese Differenz auf Kosten von flüchtiggegangenen Fluor zu setzen sei, ergäbe sich ein Fluorverlust von etwa 20%.

Bei Gegenübersetzung der errechneten und bestimmten Zusammensetzung ergibt sich folgendes Bild:

Synthetische Zu- sammensetzung	Analytische Zu- sammensetzung	Synthetische Zu- sammensetzung	Analytische Zu- sammensetzung
Proz.	Proz.	Proz.	Proz.
50,52 SiO <sub>2</sub>	52,66	53,58 SiO <sub>2</sub>	54,64
40,19 Na <sub>2</sub> O	39,29	25,50 Na <sub>2</sub> O	27,82
9,29 F	7,65	20,92 NaF	17,55

Der Verlust an Fluor beträgt 17,8% der ursprünglichen Menge. Der Gehalt an Natriumoxyd hat sich ebenfalls vermindert, und zwar in einem Betrage, der in der Größenordnung des Ver-

lustes liegt, der dem stöchiometrischen Verhältnis der verschwundenen Fluormenge entspricht. Er ist aber etwas kleiner, als dieses Verhältnis fordert.

Eine borsäurehaltige Schmelze zeigte folgenden Verlauf der Gewichtsverluste:

Schmelze A. 2.

Stunden nach Einsatz	Temperatur Grad	Gewicht Gramm	Gewichtsabnahme Gramm
0	1050	6,2270	
1	1030	4,8023	1,4247
3	1050	4,7998	+ 0,0025
5	1050	4,7992	+ 0,0006

Errechnete und gefundene Zusammensetzung zeigte folgendes Bild:

Synthetische Zu- sammensetzung	Analytische Zu- sammensetzung	Synthetische Zu- sammensetzung	Analytische Zu- sammensetzung
Proz.	Proz.	Proz.	Proz.
45,17 SiO <sub>2</sub>	49,29	46,89 SiO <sub>2</sub>	51,15
11,27 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,12	11,68 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,45
35,19 Na <sub>2</sub> O	33,54	21,74 Na <sub>2</sub> O	23,30
8,37 F	6,05	19,69 NaF	14,10

Der Fluorverlust betrug also 27% der ursprünglichen Menge. Eine kleine Abnahme hatte der Borsäuregehalt erlitten, ebenso wie das Natriumoxyd. Doch war letzterer kleiner, als dem Verlust von Fluor in Form von Natriumfluorid entspricht, wie die beiden letzten Spalten obiger Tabelle zeigen.

Beim Schmelzen einer nur aus Kieselsäure und Soda zusammengesetzten Mischung dagegen bei etwa 1000° betrug der Verlust an Alkali etwa 0,2%. Es ist augenscheinlich, daß die auffallend großen Alkaliverluste mit der Anwesenheit von Fluor zusammenhängen.

Eine aluminiumfluoridhaltige Schmelze zeigte folgenden Verlauf der Gewichtsverluste:

Schmelze A. 3.

Stunden nach Einsatz	Temperatur Grad	Gewicht Gramm	Gewichtsabnahme Gramm
0	915	14,0000	
2	895	9,5470	4,4530
4	905	9,4757	+ 0,0713
5	900	9,4704	+ 0,0053

Errechnete und gefundene Zusammensetzung stellen sich folgendermaßen dar:

Synthetische Zu- sammensetzung	Analytische Zu- sammensetzung	Synthetische Zu- sammensetzung	Analytische Zu- sammensetzung
Proz.	Proz.	Proz.	Proz.
34,4 SiO <sub>2</sub>	37,84	36,4 SiO <sub>2</sub>	39,37
9,7 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,09	10,3 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,42
19,0 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,16	9,1 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,92
25,2 Na <sub>2</sub> O	26,45	26,2 Na <sub>2</sub> O	27,33
11,7 F	8,46	18,0 AlF <sub>3</sub>	12,96

Der Fluorverlust betrug über 28%. Der Borsäuregehalt hatte abgenommen, ebenso wie der Aluminiumoxydgehalt; jedoch entsprach auch der Betrag des Aluminiumoxydverlustes nicht voll einer Sublimation von Aluminiumfluorid, sondern war kleiner. Auch der Natriumoxydgehalt schien etwas abgenommen zu haben.

Zur weiteren Beurteilung wurden die Analysen der in der Gesamtaufstellung der 1. Mitteilung mit III bezeichneten Schmelzen herangezogen und in gleicher Weise wie oben die analytische Zusammensetzung mit der errechneten synthetischen in Vergleich gesetzt. Die Temperaturbehandlung dieser Schmelzen ist aus den Kurvenblättern zu erkennen.

Schmelze III 1a. Fluorverlust 14<sup>0</sup>/<sub>10</sub>.

Synthetische Zusammensetzung	Analytische Zusammensetzung	Synthetische Zusammensetzung	Analytische Zusammensetzung
Proz.	Proz.	Proz.	Proz.
37,5 SiO <sub>2</sub>	37,91	38,2 SiO <sub>2</sub>	38,50
8,7 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,76	8,8 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,89
15,4 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,65	15,7 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,90
34,1 Na <sub>2</sub> O	33,95	27,5 Na <sub>2</sub> O	28,25
4,3 F	3,73	9,8 NaF	8,45

Schmelze III 3. Fluorverlust 17<sup>0</sup>/<sub>10</sub>.

47,6 SiO <sub>2</sub>	49,02	48,7 SiO <sub>2</sub>	49,87
11,0 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,75	11,3 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,98
9,8 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,66	10,0 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,91
26,1 Na <sub>2</sub> O	25,36	17,5 Na <sub>2</sub> O	18,94
5,5 F	4,09	12,5 NaF	9,29

Schmelze III 4. Fluorverlust 26<sup>0</sup>/<sub>10</sub>.

41,2 SiO <sub>2</sub>	41,51	41,5 SiO <sub>2</sub>	42,23
9,5 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,66	9,6 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,82
8,5 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,58	8,5 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,72
35,9 Na <sub>2</sub> O	36,26	29,8 Na <sub>2</sub> O	30,18
4,8 F	3,99	10,6 NaF	9,05

Schmelze III 6. Fluorverlust 30<sup>0</sup>/<sub>10</sub>.

43,4 SiO <sub>2</sub>	44,35	44,3 SiO <sub>2</sub>	45,01
10,0 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,05	10,3 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,20
17,8 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,86	18,2 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,14
23,8 Na <sub>2</sub> O	23,21	15,9 Na <sub>2</sub> O	17,68
5,0 F	3,52	11,3 NaF	7,96

Schmelze III 7. Fluorverlust 32<sup>0</sup>/<sub>10</sub>.

59,7 SiO <sub>2</sub>	60,53	60,4 SiO <sub>2</sub>	61,92
36,8 Na <sub>2</sub> O	35,74	3,2 Na <sub>2</sub> O	32,26
3,8 F	2,55	8,4 NaF	5,82

Schmelze III 8. Fluorverlust 23<sup>0</sup>/<sub>10</sub>.

47,9 SiO <sub>2</sub>	50,10	48,6 SiO <sub>2</sub>	50,72
11,0 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,03	11,6 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,19
36,9 Na <sub>2</sub> O	34,96	31,3 Na <sub>2</sub> O	30,52
3,8 F	2,91	8,5 NaF	6,56

Schmelze III 9. Fluorverlust 29<sup>0</sup>/<sub>10</sub>.

49,4 SiO <sub>2</sub>	50,85	50,1 SiO <sub>2</sub>	50,92
16,8 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,01	17,0 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,17
30,6 Na <sub>2</sub> O	30,28	25,9 Na <sub>2</sub> O	26,81
3,2 F	2,26	7,0 NaF	5,09

Schmelze III 10. Fluorverlust 17<sup>0</sup>/<sub>10</sub>.

45,7 SiO <sub>2</sub>	46,81	46,8 SiO <sub>2</sub>	47,42
15,5 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,36	15,9 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,57
33,0 Na <sub>2</sub> O	32,73	24,2 Na <sub>2</sub> O	25,15
5,8 F	4,81	13,1 NaF	10,86

Schmelze III 11. Fluorverlust 12,2<sup>0</sup>/<sub>10</sub>.

39,3 SiO <sub>2</sub>	40,27	40,5 SiO <sub>2</sub>	41,38
7,5 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,56	7,8 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,78
13,3 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,55	13,8 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,92
32,4 Na <sub>2</sub> O	32,11	20,9 Na <sub>2</sub> O	21,98
7,5 F	6,51	17,0 NaF	14,93

Schmelze III 2. Fluorverlust 34<sup>0</sup>/<sub>10</sub>.

33,1 SiO <sub>2</sub>	38,88	38,6 SiO <sub>2</sub>	39,50
9,4 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,83	8,9 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,96
21,6 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20,03	15,9 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,03
30,4 Na <sub>2</sub> O	28,63	28,9 Na <sub>2</sub> O	29,07
5,5 F	3,63	7,7 AlF <sub>3</sub>	5,14

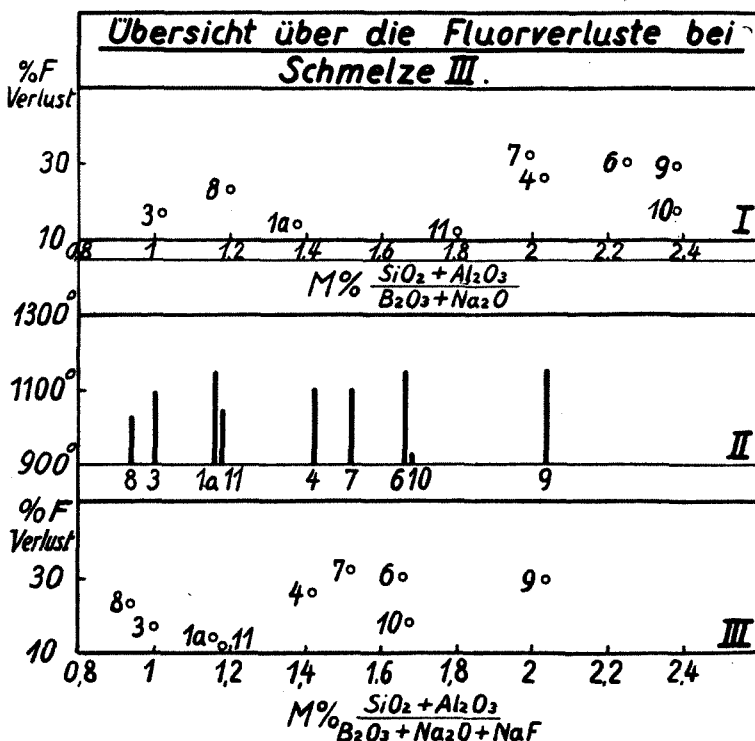
Schmelze III 5. Fluorverlust 28<sup>0</sup>/<sub>10</sub>.

48,1 SiO <sub>2</sub>	49,25	49,2 SiO <sub>2</sub>	50,47
11,1 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,31	11,4 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,64
8,1 CaO	8,31	— CaO	1,83
9,9 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,13	10,1 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,31
17,3 Na <sub>2</sub> O	17,04	17,7 Na <sub>2</sub> O	17,35
5,5 F	3,96	11,6 CaF <sub>2</sub>	8,40

Der Fluorgehalt war um Beträge von 15–30% gesunken. Ebenso hatte durchweg eine Abnahme des Natriumoxydgehaltes stattgefunden. Der Borsäuregehalt schien ebenfalls in geringerem Maße bei allen

Schmelzen gesunken zu sein. Die übrigen Bestandteile zeigten Schwankungen nur innerhalb der analytischen Fehlergrenzen.

Der Verlust an Natriumoxyd entspricht nicht ganz dem Betrage, der sich aus der rechnerischen Umlage von Natriumoxyd auf das verschwundene Fluor ergeben würde. Er war aber durchweg größer, als der Alkaliverlust eines nicht fluorhaltigen Glases bei entsprechender thermischer Behandlung erfahrungsgemäß beträgt. Bei dem angenommenen Zusammenhang zwischen Fluor- und Alkaliverlust waren 60–80% der verschwundenen Fluormenge an Alkali gebunden gewesen.

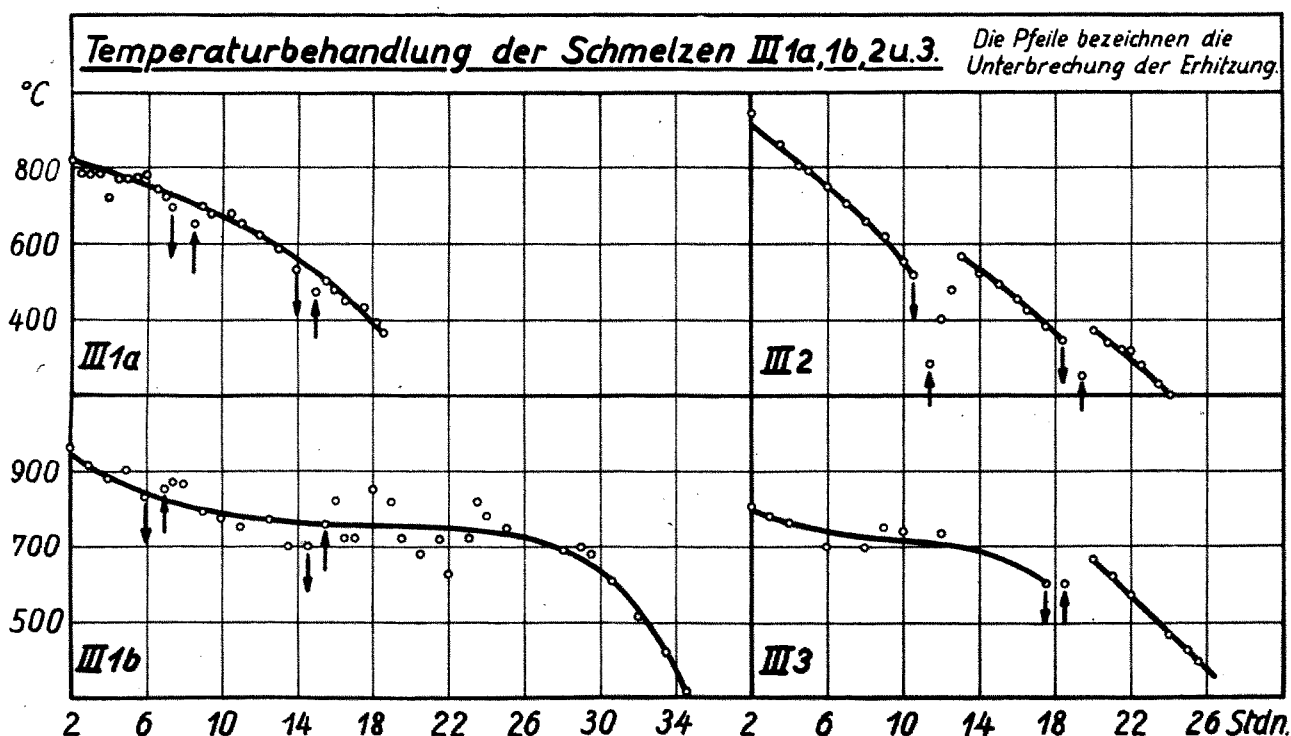


Bei der aluminiumfluoridhaltigen Schmelze III 2 hatte eine erhebliche Abnahme des — teilweise — aus dem Aluminiumfluorid stammenden Aluminiumoxyds stattgefunden, ebenso Verluste an Alkali und Borsäure.

Bei der calciumfluoridhaltigen Schmelze III 5 hatte sich der aus dem Calciumfluorid stammende Calciumoxydgehalt nur innerhalb der Fehlergrenzen geändert. Auch hier hatte der Alkaligehalt deutlich abgenommen.

Es mußte bei der Schlußfolgerung aus diesen Angaben berücksichtigt werden, daß die Genauigkeit der analytischen Untersuchung keine sehr große ist und daß wichtige Änderungen der Komponentengehalte teilweise noch in die verhältnismäßig weit gesteckten Fehlergrenzen hineinfallen; es handelte sich hierbei hauptsächlich um die Ungenauigkeit, die durch den Mangel einer einwandfreien Borsäurebestimmungsmethode hervorgerufen wird.

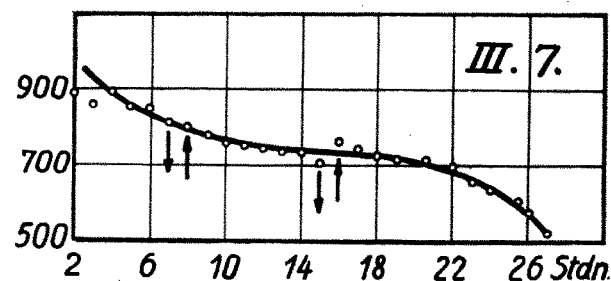
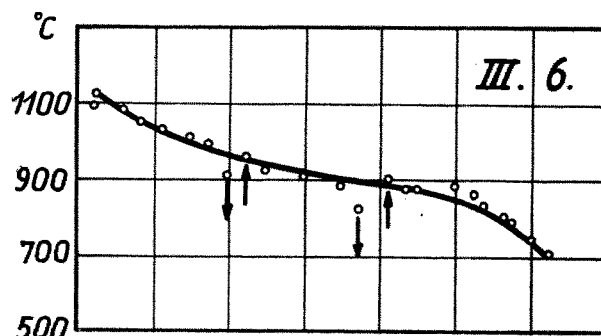
Es wurde weiterhin festzustellen versucht, ob eine Abhängigkeit des Betrages des Fluorverlustes zu erkennen war, einmal von der Temperaturbehandlung der Schmelzen, zum andern von deren Zusammensetzung.



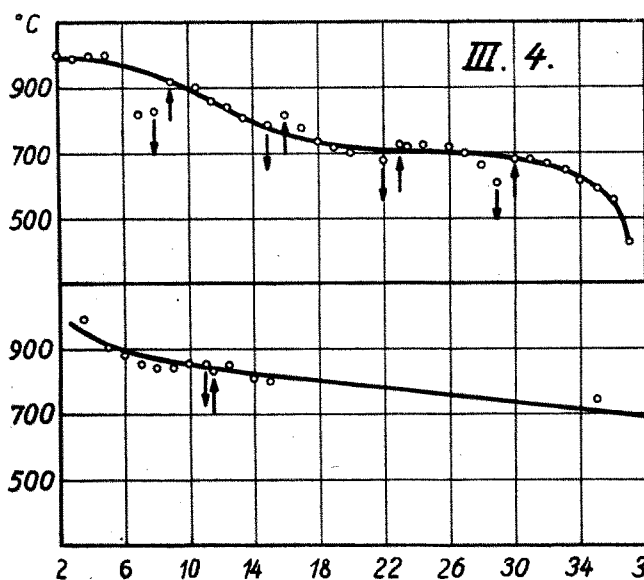
Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß der überwiegende Teil des Fluorverlustes im Anfang der Schmelzzeit vor sich ging, seien die nach Beendigung des eigentlichen Schmelzvorganges gemessenen Höchsttemperaturen und die Zeit, die bis dahin von Beginn der Erhitzung verstrichen war (also die eigentliche Schmelzzeit), im Verhältnis zu dem Betrag der Fluorabbrände gesetzt:

Schmelze	Stundenzeit seit Erhitzungs- beginn	Höchst- temperatur Grad	Fluorabbrand Proz.	Art des Trü- bungsmittels
III 1	3	1150	14	NaF
III 3	4	1095	17	NaF
III 4	4	1100	26	NaF
III 6	3	1140	30	NaF
III 7	4	1100	32	NaF
III 8	4	1040	23	NaF
III 9	5	1040	29	NaF
III 10	3	—	17	NaF
III 11	3	1050	12,2	NaF
III 2	3	1080	34	AlF <sub>3</sub>
III 5	4	1070	28	CaF <sub>2</sub>

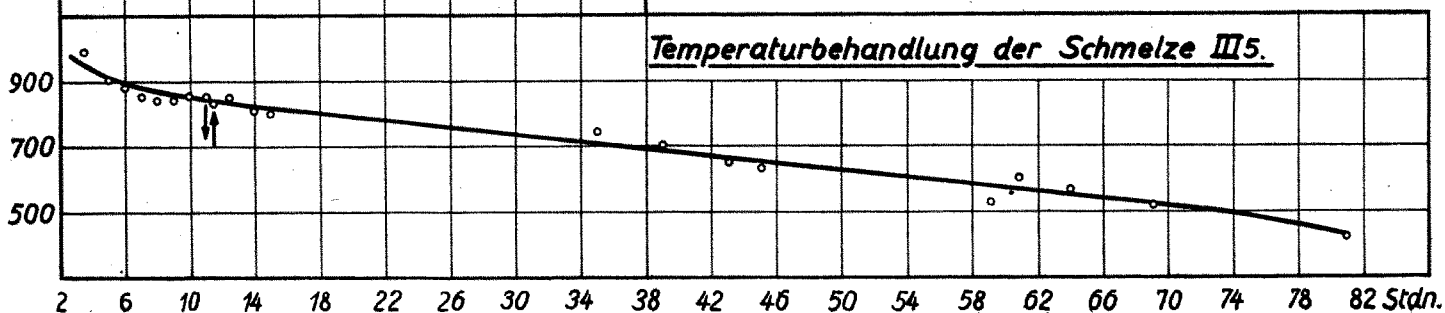
Eine einfache Proportionalität zwischen Temperatur und Fluorverlust war aus dieser Darstellung nicht zu ersehen. Doch war allgemein eine Zunahme des Ab-



brands mit steigender Temperatur und wachsender Erhitzungszeit zu beobachten, wobei letzterer eine erhöhte Bedeutung zukam.



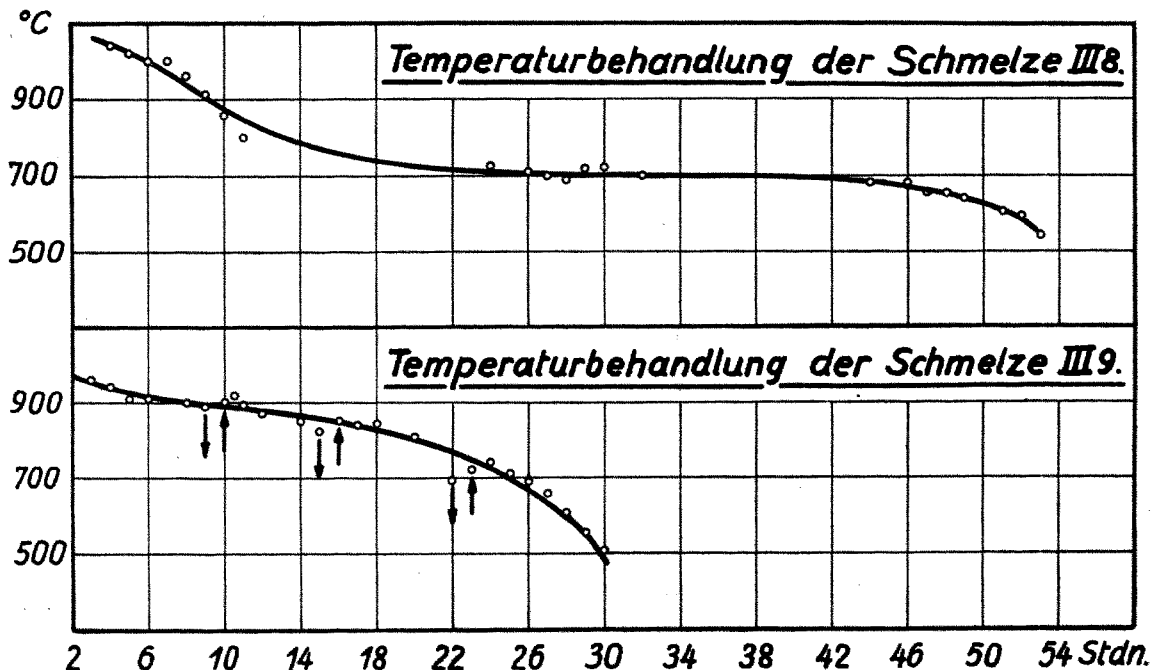
**Temperaturbehandlung der Schmelze III 5.**



Bei Betrachtung der chemischen Zusammensetzungen der Schmelzen scheint es, daß bei wachsendem Natriumoxydgehalt der Betrag des Fluorverlustes sinkt. Eine deutlichere Gesetzmäßigkeit läßt sich erkennen, wenn man die Schmelzen auf ihre mehr oder weniger leichte Schmelzbarkeit hin prüft im Sinne einer Abnahme der Viscosität bei gleichen Temperaturen mit wachsender Schmelzbarkeit. Das ist hier in der Weise geschehen, daß die Molekularprocente der fluoridfreien Schmelzen berücksichtigt wurden. Je höher der Gehalt an Kieselsäure und Aluminiumoxyd desto weniger, je höher der Gehalt an Natriumoxyd und Borsäure ist, desto leichter wird das betreffende Glas schmelzbar sein. Dementsprechend sind die Summen der Molekularprocente von Kieselsäure und Aluminiumoxyd mit denen von Natriumoxyd und Boroxyd in Verhältnis gesetzt worden; wobei nur die natriumfluoridhaltigen Schmelzen berücksichtigt wurden.

Schmelze	$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O} + \text{B}_2\text{O}_3$	$\frac{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Na}_2\text{O} + \text{B}_2\text{O}_3}$	Fluorabbrand Proz.
1	2	3	4	5
III 1a	58,0	42,0	1,38	14
III 3	55,5	44,5	1,02	17
III 4	67,0	33,0	2,03	26
III 6	69,3	30,7	2,25	30
III 7	66,6	33,4	1,99	32
III 8	54,6	45,4	1,20	23
III 9	70,3	29,5	2,38	29
III 10	70,3	29,5	2,38	17
III 11	64,3	35,7	1,80	12,2

Die Verhältniszahlen von Spalte 4 obiger Tabelle sind in dem Schaubild auf der Abszisse, die Werte des Fluorverlustes auf der Ordinate aufgetragen.



Mit wachsendem Betrage von  $(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$  scheint allgemein der Betrag des Fluorverlustes zuzunehmen. Die Schmelzen mit dem größten Gehalt an  $(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$  liegen nahe zusammen im Bereich höherer Werte des Fluorabbrands. Schmelze III 10 mit großer Verhältniszahl zeigt einen auffallend niedrigen Fluorverlust, ebenso wären für 1a und 11 höhere Abbrandzahlen zu erwarten.

Es ist zu berücksichtigen, daß der Gehalt an Natriumfluorid bei dieser Darstellung nicht in Betracht gezogen ist. Da diese Verbindung an sich aber auch einen wesentlichen Anteil an der Leichtschmelzbarkeit der betreffenden Roh-

materialienmischung haben wird, ist der Prozentgehalt an Natriumfluorid in folgender Tabelle und nebenstehender graphischer Darstellung zu der Summe  $(\text{Na}_2\text{O} + \text{B}_2\text{O}_3)$  hinzugezählt worden.

Schmelze	$(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$	$\text{Na}_2\text{O} + \text{B}_2\text{O}_3$ + NaF	$\frac{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3}{(\text{Na}_2\text{O} + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{NaF})}$	Fluorabbrand Proz.
1	2	3	4	5
III 1a	53,9	46,1	1,16	14
III 3	50,0	50,0	1,00	17
III 4	58,7	41,3	1,42	26
III 6	62,5	37,5	1,66	30
III 7	60,4	39,6	1,52	32
III 8	48,6	51,4	0,94	23
III 9	67,1	32,9	2,04	29
III 10	62,7	37,3	1,68	17
III 11	54,3	45,7	1,18	12,2

Es kann aus diesen beiden Darstellungen ersehen werden, daß bei Verwendung von Natriumfluorid als Fluorträger der Fluorverlust steigt, je schwerer schmelzbar die Rohmaterialienmischung auf Grund ihrer Zusammensetzung ist.

Eine tatsächliche lineare Abhängigkeit war nicht zu erwarten, da die thermische Behandlung nicht in Betracht gezogen war. Diese muß aber berücksichtigt werden, einschließlich derjenigen, die über die eigentliche Schmelzzeit hinaus erfolgt ist und aus den Kurvenblättern ersehen werden kann.

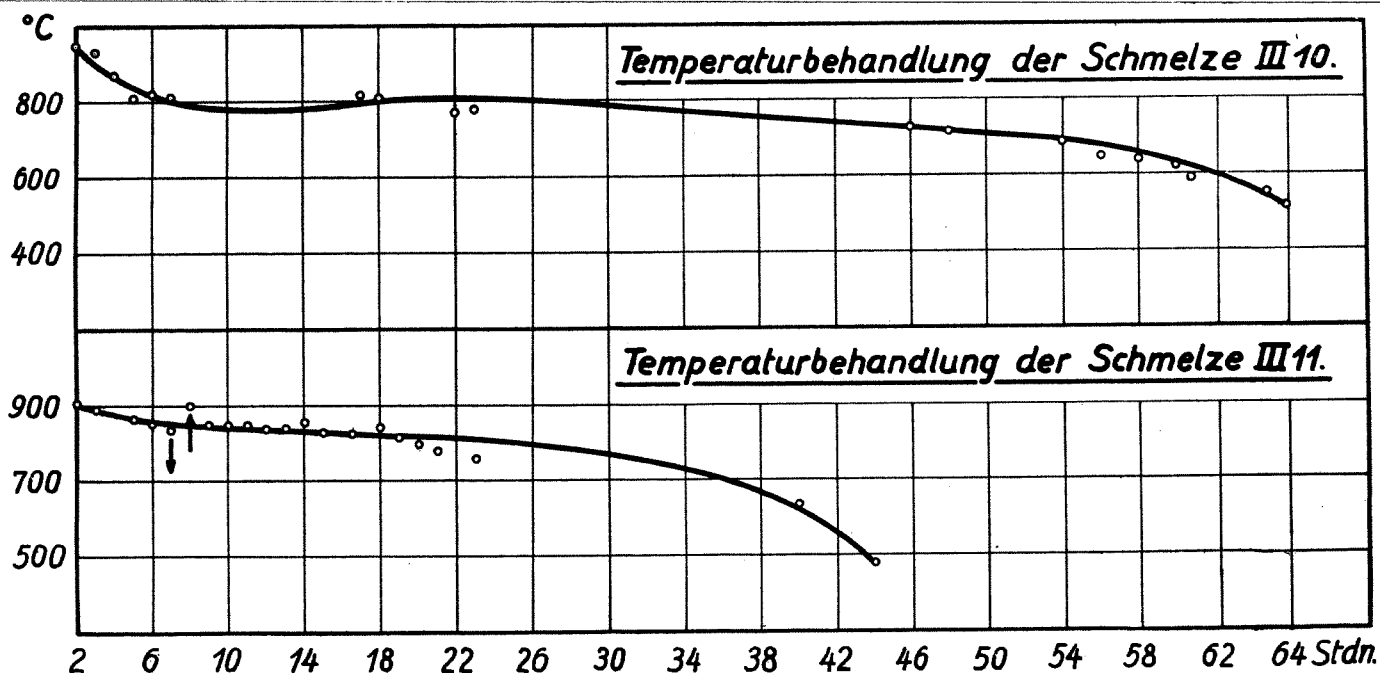
Schmelze 1a und 11 zeigten auffällig geringen Abbrand gegenüber 3 und 8. Letztere Schmelze durchlief nach verhältnismäßig niedriger Schmelztemperatur das Intervall bis 750°

innerhalb 6 Stunden, wobei 800° nur wenig überschritten wurde. 1a bei höherer Schmelztemperatur zeigte etwa gleiche nachfolgende Behandlung. 8 hatte die gleiche maximale Schmelztemperatur wie 11, wurde aber im folgenden von 1040° auf 750° innerhalb 18 Stunden abgekühlt. Es zeigte also letztere Schmelze, bei der auf Grund ihrer Zusammensetzung ein wesentlich niedrigerer Fluorverlust zu erwarten war, intensivere Temperaturbehandlung und reiht sich dadurch in die Zusammenstellung ein.

#### Deutung der Ergebnisse.

Aus dem Angeführten ist ersichtlich, daß der Schmelzbarkeit im Sinne nied-





riger Schmelztemperatur der betreffenden Gemische eine wesentliche Rolle bei dem Betrage des Fluorverlustes zukommt.

Tabelle I.  
Rohmaterialienmischungen.

Schmelze	Quarz g	Bor- säure g	CaO g	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> g	Soda g	NaF g	AlF <sub>3</sub> g	CaF <sub>2</sub> g	Kryo- lith g
I 1	3,9	1,6	2,2	—	3,0	1,0	—	—	—
2	3,9	1,6	2,2	—	3,8	2,0	—	—	—
3	3,9	1,6	1,2	1,0	3,8	1,0	—	—	—
4	3,9	1,6	—	1,6	4,8	1,0	—	—	—
7	3,9	1,6	—	2,2	3,8	1,0	—	—	—
8	3,9	1,6	2,2	—	3,8	1,0	—	—	—
10	3,9	1,6	—	—	4,0	—	—	—	0,6
12	3,9	1,6	—	1,6	3,8	1,0	—	—	—
II 1	3,9	1,6	—	1,6	4,8	1,0	—	—	—
5	3,9	1,6	—	—	4,8	1,0	—	—	—
6	3,9	1,6	—	0,8	4,8	1,0	—	—	—
7	5,0	3,0	—	1,0	2,0	1,0	—	—	—
8	3,9	1,6	—	1,6	3,8	1,0	—	—	—
9	3,9	2,3	—	1,6	3,0	1,0	—	—	—
10	3,9	3,0	—	0,8	3,0	1,0	—	—	—
11	3,9	3,0	—	0,8	2,0	1,0	—	—	—
12	3,9	3,0	—	1,6	2,0	1,0	—	—	—
13	2,0	1,2	—	0,8	3,0	0,5	—	—	—
14	2,0	1,2	—	0,8	3,0	1,0	—	—	—
15	2,0	1,2	—	0,4	3,0	1,0	—	—	—
16	2,0	1,2	—	—	3,0	0,6	—	—	—
17	2,0	1,2	—	—	1,5	0,5	—	—	—
18	3,9	1,6	—	1,6	3,0	1,0	—	—	—
20	3,9	1,6	—	0,8	3,0	1,0	—	—	—
21	3,9	1,6	—	—	3,0	1,0	—	—	—
22	3,9	1,6	—	1,6	5,0	—	1,0	—	—
23	4,0	2,0	—	1,0	5,0	—	2,0	—	—
24	4,0	2,0	—	2,0	5,0	—	—	1,0	—
25	4,0	2,0	—	—	5,0	—	—	1,0	—
26	4,0	2,0	—	—	5,0	—	—	2,0	—
III 1	390	160	—	160	480	100	—	—	—
1 b	390	160	—	160	480	175	—	—	—
2	195	80	—	80	250	—	39	—	—
3	195	80	—	40	240	50	—	—	—
4	195	80	—	40	120	50	—	—	—
5	195	80	—	40	120	—	—	46	—
6	195	80	—	80	120	50	—	—	—
7	300	—	—	—	265	42	—	—	—
8	241	102	—	—	265	42	—	—	—
9	300	—	—	102	265	42	—	—	—
10	300	—	—	102	265	84	—	—	—
11	300	102	—	102	265	126	—	—	—

Eine Erklärung dieser Tatsache kann in zwei Richtungen hin versucht werden. Einmal, wie bereits angeführt, durch die Annahme des Fluorverlustes in Form von Umsetzungsprodukten des Fluorids mit Teilen der Rohmaterialienmischung durch eine Begünstigung des Umsatzes, solange ein Teil der Komponenten, z. B. Kieselsäure usw., in freier Form vorliegt und noch nicht Verbindungen bzw. Lösungen eingegangen ist. Zum andern ist bei Annahme des Fluorverlustes durch Sublimation der fluorhaltigen Verbindung zu vermuten, daß dieser Vorgang sich hauptsächlich solange abspielt, als die Hauptmenge der Rohstoffe noch nicht in Lösung gegangen ist.

Es kann aus den obigen Ausführungen mit Bestimmtheit abgeleitet werden, daß bei Vorhandensein von Natrium- und Aluminiumfluorid in Silicatschmelzen der größte Teil des Fluorverlustes auf Sublimation unzersetzten Fluorids beruht.

Daß der Fluorverlust jedoch ausschließlich in dieser Form vor sich geht, ist aus folgenden Gründen nicht notwendig anzunehmen. Es stimmt mit dieser Auffassung der Befund der Analysen nicht überein, die dann stets ein angenähertes stöchiometrisches Verhältnis von Natriumoxyd- bzw. Aluminiumoxydverlust zu dem Fluorabbrand zeigen müßten, was, wie oben auseinander-  
gesetzt, tatsächlich nicht der Fall ist.

Es mußte also angenommen werden, daß ein Teil des Fluorverlustes sich von anderen Ursachen als der Sublimation ableitet; und zwar wird dieser Teil, wie oben angeführt, etwa 20–40 % des gesamten Abbrands ausmachen.

Die Bildung von Siliciumfluorid konnte nicht nachgewiesen werden. Ebenso wenig ließ das Ergebnis der analytischen Untersuchungen auf Kieselsäureverluste in Form von Siliciumfluorid irgendwelche Schlüsse zu. Es decken sich in dieser Hinsicht die Ergebnisse dieser Arbeit mit denjenigen von Musiol. Es sei dazu bemerkt, daß es auch nicht gelang, durch Einwirkung von Natriumfluorid und Flußspat auf Kieselsäure in verschiedener Form bei



hohen Temperaturen eine Bildung von Siliciumfluorid nachzuweisen.

Auch die in letzter Zeit in steigendem Maße als wahrscheinlich angenommene Bildung von Borfluorid konnte nicht bestätigt werden. Diese Ansicht erscheint auch als bedenkliche und nicht notwendige Annahme. Die fraglosen, direkt und indirekt nachgewiesenen Borsäureverluste dürften auf unmittelbarer Sublimation, vor allem zu Anfang des Schmelzens beruhen; es war nicht möglich, durch Einwirkung von Borsäure und Boraten auf Fluoride bei höheren Temperaturen Borfluorid herzustellen, ebenso wenig wie Siliciumfluorid, mit dem ja diese Borverbindung viel Ähnlichkeit besitzt.

Eine Bildung von molekularem Fluor erschien wenig wahrscheinlich.

Das Auftreten von Flußsäure infolge der zersetzenden Wirkung von Wasserdampf konnte nicht einwandfrei nachgewiesen werden, wenngleich, wie beschrieben, Anzeichen für ihr Auftreten vorhanden waren. Es erscheint diese Annahme jedoch als die wahrscheinlichste im Vergleich zur Annahme der Fluorbildung, denn beim Überleiten von Wasserdampf über in einem Schiffchen befindlichen Flußspat, der auf 1050° erhitzt war, gelang es, die Bildung von Fluß-

säure zweifelsfrei nachzuweisen, ebenso bei Natriumfluorid und Aluminiumfluorid.

Der weitere Verlust an Fluor bei einem längeren Erhitzen der fertigen Schmelze erscheint noch nicht geklärt und ist auch sehr schwer zu erfassen; doch kann auch hier ein weiteres Flüchtiggehen der Fluoride als solche vermutet werden.

Ungeklärt liegen die Verhältnisse bei Calciumfluorid, das als solches sehr wenig flüchtig ist. Aber gerade beim Vorliegen dieser Verbindung als Fluorträger entsteht ein verhältnismäßig großer Fluorverlust. Es muß jedoch angenommen werden, daß Calciumfluorid unter der Einwirkung von Kieselsäure und Alkali schnell zu Natriumfluorid umgesetzt wird, und daß das so entstandene, fein verteilte Natriumfluorid vor Beendigung des gesamten Schmelzvorganges teilweise sublimiert; diese Annahme wird durch den in den vorhergegangenen Veröffentlichungen I und II erbrachten Nachweis der Bildung von Natriumfluorid in flußspathaltigen Schmelzen gestützt.

Beiden hier untersuchten chemischen und Temperaturverhältnissen muß demnach die Sublimation der Fluoride und

Tabelle II.

## Zusammensetzung der Schmelzen.

Schmelze	SiO <sub>2</sub> Proz.	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Proz.	CaO Proz.	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Proz.	Na <sub>2</sub> O Proz.	NaF Proz.	AlF <sub>3</sub> Proz.	CaF <sub>2</sub> Proz.	Kryolith Proz.
I 1	38,2	8,8	21,7	—	21,6	9,8	—	—	—
I 2	34,8	8,1	19,6	—	17,9	17,6	—	—	—
I 3	38,2	8,8	11,7	9,8	21,6	9,8	—	—	—
I 4	38,2	8,8	—	15,7	27,5	9,8	—	—	—
I 7	38,2	8,8	—	21,6	21,6	9,8	—	—	—
I 9	34,8	8,0	—	—	19,0	17,0	—	—	—
I 10	46,3	10,7	—	—	33,3	—	—	—	9,7
I 12	44,2	10,0	—	11,1	24,6	11,1	—	—	—
II 1	38,2	8,8	—	15,7	27,5	9,8	—	—	—
II 5	45,3	10,5	—	—	32,6	11,6	—	—	—
II 6	41,5	9,6	—	8,5	29,9	10,5	—	—	—
II 7	50,7	17,2	—	10,2	11,9	10,2	—	—	—
II 8	40,5	9,4	—	16,6	23,1	10,4	—	—	—
II 9	40,7	13,6	—	16,8	18,4	10,5	—	—	—
II 10	44,6	14,8	—	9,1	20,0	11,4	—	—	—
II 11	45,6	19,5	—	9,3	13,7	11,8	—	—	—
II 12	41,7	17,8	—	17,1	12,5	10,7	—	—	—
II 13	34,9	11,8	—	14,0	30,6	8,7	—	—	—
II 14	32,1	10,9	—	12,8	28,2	16,0	—	—	—
II 15	34,3	11,6	—	6,8	30,1	17,2	—	—	—
II 16	39,8	13,5	—	—	34,8	11,9	—	—	—
II 17	49,4	16,7	—	—	21,6	12,3	—	—	—
II 18	42,6	9,8	—	17,5	19,2	10,9	—	—	—
II 20	46,7	10,8	—	9,5	21,0	12,0	—	—	—
II 22	37,8	8,7	—	15,5	28,3	—	9,7	—	—
II 23	36,4	10,3	—	9,1	26,2	—	18,0	—	—
II 24	36,4	10,3	—	18,1	26,2	—	—	9,0	—
II 25	44,2	12,5	—	—	32,2	—	—	11,1	—
II 26	39,8	11,2	—	—	29,1	—	—	19,1	—
III 1 a	38,2	8,8	—	15,7	27,5	9,8	—	—	—
III 1 b	34,8	8,0	—	14,3	25,0	17,9	—	—	—
III 2	38,6	8,9	—	15,9	28,9	—	7,7	—	—
III 3	41,5	9,6	—	8,5	29,8	10,6	—	—	—
III 4	48,7	11,3	—	10,0	17,5	12,5	—	—	—
III 5	49,2	11,4	—	10,1	17,7	—	—	11,6	—
III 6	44,3	10,3	—	18,2	15,9	11,3	—	—	—
III 7	60,4	—	—	—	31,2	8,4	—	—	—
III 8	48,6	11,6	—	—	31,3	8,5	—	—	—
III 9	50,1	—	—	17,0	25,9	7,0	—	—	—
III 10	46,8	—	—	15,9	24,2	13,1	—	—	—
III 11	40,5	7,8	—	13,8	20,9	17,0	—	—	—

Tabelle III.

Schmelze	si	b	ca	al	na	NaF	AlF <sub>3</sub>	CaF <sub>2</sub>
I 1	42,4	8,4	25,9	—	23,3	15,6	—	—
I 2	43,3	8,7	26,3	—	21,7	30,7	—	—
I 3	44,8	8,9	14,8	6,8	24,7	16,5	—	—
I 4	46,7	9,3	11,3	11,3	32,7	17,2	—	—
I 7	48,0	9,5	—	16,0	26,4	17,7	—	—
I 8	57,9	11,5	—	—	30,7	40,3	—	—
I 12	52,2	10,5	—	7,9	29,4	19,4	—	—
II 1	46,7	9,3	—	11,3	32,7	17,2	—	—
II 5	52,7	10,5	—	—	36,9	19,4	—	—
II 6	49,5	9,9	—	6,0	34,6	18,2	—	—
II 7	61,4	17,9	—	7,3	13,4	16,8	—	—
II 8	50,1	10,0	—	12,1	27,8	18,4	—	—
II 9	50,8	14,6	—	12,3	22,3	18,7	—	—
II 10	54,2	15,6	—	6,5	23,7	20,0	—	—
II 11	56,1	20,7	—	6,8	16,4	20,7	—	—
II 12	52,5	10,5	—	7,9	29,1	19,4	—	—
II 13	42,0	12,3	—	9,9	35,8	15,1	—	—
II 14	42,0	12,3	—	9,9	35,8	30,2	—	—
II 15	44,2	12,9	—	5,2	37,7	31,7	—	—
II 16	46,6	13,6	—	—	39,8	20,1	—	—
II 17	58,2	17,0	—	—	24,8	20,9	—	—
II 18	53,2	10,6	—	12,9	23,3	19,6	—	—
II 20	56,9	11,3	—	6,9	24,9	20,9	—	—
II 21	60,5	12,4	—	—	27,1	22,8	—	—
II 22	46,1	9,2	—	11,2	33,6	—	8,5	—
II 23	48,0	11,7	—	7,0	33,3	—	17,2	—
II 24	44,8	10,9	—	13,2	31,3	—	—	8,6
II 25	51,2	12,4	—	—	36,4	—	—	9,9
II 26	51,2	12,4	—	—	36,4	—	—	19,7
III 1 a	46,7	9,3	—	11,3	32,7	17,2	—	—
III 1 b	46,7	9,3	—	11,3	32,7	34,5	—	—
III 2	46,1	9,2	—	11,1	33,6	—	6,6	—
III 3	49,5	9,9	—	6,0	34,6	18,2	—	—
III 4	59,8	12,2	—	7,2	21,0	22,0	—	—
III 5	59,8	12,0	—	7,2	21,0	10,9	—	—
III 6	55,8	11,1	—	13,5	19,6	20,5	—	—
III 7	66,6	—	—	—	33,4	13,4	—	—
III 8	54,6	11,2	—	—	34,2	13,7	—	—
III 9	58,7	—	—	11,8	29,5	11,8	—	—
III 10	58,7	—	—	11,8	29,5	23,6	—	—
III 11	53,6	8,8	—	10,7	26,9	32,3	—	—

Bemerkung: Die Molekularzahlen von SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O wurden auf 100 umgerechnet. si, b, ca, al, na ergeben zusammen 100; die Molekularzahlen der Fluoride wurden in die der Grundglasgruppe entsprechende Verhältniszahl umgerechnet.

vielleicht auch die Bildung von Flußsäure als die Ursachen des Fluorverlustes angesprochen werden.

Bei der technischen Herstellung von fluoridhaltigen Schmelzen in Wannenöfen mit direkter Flammenbeheizung wirken sich diese Ursachen besonders stark aus, weil

1. der Flammengasstrom Spülgaswirkung hat und infolgedessen besonders viel Fluorid absublimiert;
2. der Flammengasstrom stets Wasserdampf enthält, der die Bildung von Flußsäure bewirken kann.

#### Zusammenfassung.

1. In vorliegender Arbeit ist an Hand analytischer mikroskopischer und röntgenographischer Untersuchungen dem Verhalten der Fluoride in getrübbten Gläsern nachgegangen worden.

Die mikroskopische Untersuchung von zum Teil einer besonderen thermischen Behandlung unterworfenen emailähnlichen Schmelzen zeigt durchweg, daß die Trübung hervorgerufen wird durch eine kristallisierte, im Grundglase verteilte Substanz.

Die teilweise oder hauptsächliche Verursachung der Trübung durch eingeschlossene Gasblasen oder durch Bestandteile des Grundglases, die sich ausgeschieden haben, konnte nicht bestätigt werden.

2. Durch die Ergebnisse der mikroskopischen und röntgenographischen Untersuchungen wird erwiesen, daß bei Verwendung von Natrium- und Aluminiumfluorid die Trübung hervorgerufen wird durch Ausscheidung

von Natriumfluorid. Bei Verwendung von Flußspat wird die Trübung bedingt durch Ausscheidung von Calcium- und Natriumfluorid nebeneinander, deren Mengenverhältnis von Zusammensetzung des Grundglases und thermischer Behandlung abhängt.

3. Die kristallographische Ausbildung des in dem Grundglase verteilten Trübungsmittels ist maßgebend für die technische Brauchbarkeit der betreffenden Masse. Diese Ausbildungsart wird beeinflusst in erster Linie durch die thermische Behandlung, erst in zweiter Linie durch die chemische Zusammensetzung der Schmelze.

4. Es wird festgestellt, daß die Verluste an Fluor, die beim Erschmelzen der Gläser entstehen, nur einen Bruchteil des gesamten Fluorgehalts umfassen. Die Annahme dieses Verlustes durch Bildung und Flüchtgehen von Siliciumfluorid konnte nicht bestätigt werden. Es hat sich dagegen ergeben, daß die Erklärung dieses Verlustes infolge Sublimation von Alkali- und Aluminiumfluorid sowie infolge der Bildung von Flußsäure durch diese Untersuchungen eine feste Stütze erhält.

[A. 320.]

#### Literaturnachweis.

- 1) Vogt, Ref.: Sprechsaal 23 (1909).
- 2) Grünwald, Chem.-Techn. d. Emailrohmaterialien, S. 123, Berlin 1922.
- 3) Musiol, Journ. Americ. Ceram., 105 (1924).
- 4) Meyer u. Havas, Chem.-Ztg., 758 (1909).
- 5) Muschiol, Keram. Rundschau, 4 (1926).
- 6) Havas, Dissertation, T. H. Karlsruhe 1910.
- 7) Bock, Chem.-Ztg. 730 (1905).
- 8) Waldbott, Journ. Americ. Chem. Soc. 16, 418.

## Bemerkungen über die sogenannten „Algen“ der Bogheadkohlen.

Von Dr. HELLMERS und Dr. POTONIÉ.

Preußische Geologische Landesanstalt, Berlin.

(Eingeg. 24. Nov. 1926.)

Bei der Mazeration der Bogheadkohlen mit Schulzes Mazerationsgemisch werden aus ihnen transparente Körperchen herausgelöst, die von Bertrand, Renault, Zalesky, Thiessen und anderen für Algen gehalten werden. Dieselben Körper beschrieb dagegen Jeffrey als Sporen. Beide Deutungen scheinen uns wenigstens bei den meisten Bogheadkohlen nicht zutreffend zu sein, und zwar aus folgenden Gründen:

Löst man aus Kohlen, die einwandfrei Sporen enthalten, diese durch Schulzes Mazerationsgemisch heraus, so erhält man häutige Gebilde, die ganz wie das rezente Cutin, sämtliche üblichen mikrochemischen Reaktionen ergeben. Die von uns zunächst untersuchte Bogheadkohle von Autun zerfiel nach zwei- bis dreiwöchiger Behandlung mit Schulzes Gemisch in schuppig-blättrige Aggregate, wobei sich die Farbe in schmutzig-hellgelb änderte. Bei mehrtägigem Erwärmen auf ungefähr 80° C zerfielen die Kohlen schon nach einigen Tagen. Unter dem Mikroskop konnte man erkennen, daß die einzelnen Aggregate kleiner Kügelchen wiederum in zusammenhängenden Haufen angeordnet waren. Sie bildeten weit aus die Hauptmenge des Mazerationsproduktes. Ihre Farbe war schmutzig-braungelb bis grünlich. Stellenweise täuschten besser erhaltene, also noch zusammenhängende Aggregathäufchen das Bild einer zelligen Struktur vor. Sehr untergeordnet traten auch Holzsplitterchen von dunkelbrauner bis schwarzer Farbe auf.

Dann untersuchten wir Bogheadkohle von Lugau-Ölsnitz, die im Gegensatz zur Kohle von Autun in gänzlich voneinander getrennte Körperchen von Linsenform zerfiel (Abb. 1). Die verkittende Substanz verschwindet hierbei fast völlig. Die Mazerationsprodukte beider Kohlen wurden zur Prüfung ihrer Löslichkeit in Benzol

mit einem Tropfen Benzol auf einem Objektträger bis zur Verdunstung des Benzols erhitzt und dann unter dem Mikroskop untersucht. Es ergab sich bei beiden Kohlen dasselbe: Neben gut erhaltenen Linsen sah man nach

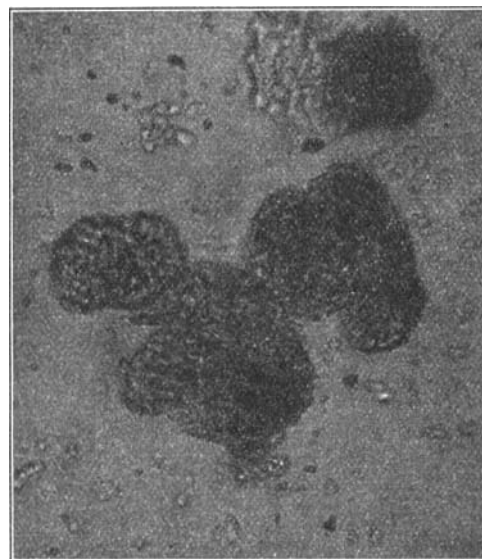


Abb. 1. Mazerationsprodukte aus der Kohle von Lugau-Ölsnitz.

dieser Behandlung auch stark angegriffene. Cutinhäute hätten sich nicht merklich verändern dürfen; keinesfalls wären sie zum Teil aufgelöst worden. Bei der Färbung mit Sudan 3 ergaben die Mazerationsprodukte beider Kohlen, ebenso wie die Sporenhäute, die man aus unzweifelhaften Sporenkohlen isoliert, positive Reaktion.