

ANGEWANDTE CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

63. Jahrgang · Nr. 4 · Seite 85-104 · 21. Februar 1951

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE«

Fortschritte im Glasschmelzen während des letzten Jahrzehnts in USA

Von Dr. W. A. WEYL, Leiter der Abteilung für Gesteinshüttenkunde

The Pennsylvania State College, State College, Pennsylvania

Der Bericht beschreibt die Neuentwicklungen in der Glasherstellung. Rein mechanische Verbesserungen, wie z. B. Lagerung von Rohstoffen, neuere Entwicklungen beim Mischen des Glassatzes u. s. w. werden nicht behandelt, dagegen Glasschmelzen, Zusammensetzungen von Hohlglas, die Vycorglas-Herstellung und optische Gläser.

1. Schmelzen von Glas

Neu auf dem Gebiet der Glasschmelztechnik sind Vorrangigungen zum Elektroschmelzen und zunehmende Verwendung von Platin für Tiegel und zur Auskleidung von Wannen für die kontinuierliche Herstellung von optischem Glas. Bei der Elektroschmelze ist das Hauptproblem, einen geeigneten Stoff für die Elektroden zu finden. Es wurde bis jetzt noch nicht endgültig gelöst. Kohlenstoff-Elektroden scheinen zwar bei den vorhandenen Bedingungen besser zu halten als angenommen werden konnte, weil ja Kohlenstoff ein Bestandteil mancher Glassätze ist. Für die hochwertigen Glassorten, besonders die verschiedenen Arten von optischem Glas, versprechen jedoch die mit Molybdänelektroden und Zinndioxyd angestellten Versuche bessere Ergebnisse. Nach einem kürzlich erteilten Patent kann Zinndioxyd als Grundlage für elektrisch leitendes feuerfestes Material verwendet werden. Gegossenes und nachher gebranntes Zinnoxyd bildet feuerfeste Körper, welche hervorragend korrosionsbeständig gegen geschmolzenes Glas sind. Von Nachteil ist, daß sie nur langsam und zögernd zusammenschrumpfen. Dieser Nachteil konnte durch Zusätze von etwa 1% eines „Sinterungsmittels“ (z. B. MnO, CuO, NiO) überwunden werden. Der elektrische Widerstand dieser SnO₂-Massen wird durch den Zusatz von Oxyden fünfwertiger Elemente herabgesetzt (z. B. Antimon, Tantal oder Phosphor¹)). Im Schrifttum sind nur wenig genaue Angaben über die Eigenschaften der verschiedenen Elektrodensorten vorhanden. Die steigende Verwendung von Platin für Behälter ist einer der charakteristischsten Züge in der modernen Herstellung von optischem Glas. Die Eastman Kodak-Forschungslabore begannen mit dem Schmelzen großer Glassätze in Platin-Tiegeln bei der Entwicklung neuer Glasarten (s. u.), welche in keramischen Behältern nicht hergestellt werden konnten. Heute wird Glas an mehreren Stellen der USA teils im unterbrochenen Verfahren in Platin-Tiegeln und teils kontinuierlich in Platinwannen erschmolzen. Die Kosten beeinträchtigt dies offenbar nicht. Besonders, wenn man bedenkt, daß die Ausbeuten bei einigen Glasarten (Bariumglas) gewöhnlich gering sind, wenn sie in keramischen Häfen erschmolzen werden. Die Auskleidung mit Platin ermöglicht es, das Glas bei höheren Temperaturen herzustellen. Man erhält weniger Blasen, verbesserte Lichtdurchlässigkeit und, infolge der größeren Homogenität, eine viel bessere Ausbeute. Aus verständlichen Gründen sind keine Einzelheiten über die Konstruktion der Glaswannen und die Arbeitstemperaturen verfügbar.

2. Neuere Zusammensetzungen von Hohlglas

In den letzten Jahren erlebten die USA einen heftigen Wettbewerb zwischen Glas einerseits und Papier und Metall andererseits als Rohstoff bei der Herstellung von Behältern. Für bestimmte Zwecke sind überdies Gefäße aus Kunststoff auf dem Markt. Die Glasindustrie versuchte dieser Konkurrenz durch

bessere Maschinen und schnellere Erzeugung zu begegnen. Im Gegensatz zu den europäischen Ländern werden nur wenig Flaschen zur Wiederfüllung zurückgegeben, ausgenommen solche für Milch, kohlensäurehaltige Getränke und Sprudel. Selbst beim Versand von Bier verwenden viele Brauereien Flaschen, die nicht zurückgenommen werden, sog. „Einweg-Flaschen“. Die Neufüllung und Wiederverwendung von Wein- und Schnapsflaschen ist gesetzlich verboten.

Die schmale Gewinnmarge bei billigerem Hohlglas beschränkt die Verwendung der teureren Glaszusätze wie Borax und begünstigt diejenige von Flußmitteln, welche als wirksame Bestandteile billige Barium- und Fluormineralien enthalten. Es überrascht, daß Borax weder bei Flach- noch bei Hohlglas allgemein verwendet wird, obwohl es doch verhältnismäßig billig und reichlich verfügbar ist. Einer der Gründe ist, daß die hochwertigen, in den USA hergestellten feuerfesten Massen höhere Schmelztemperaturen gestatten, als es in entsprechenden Schmelzanlagen in Europa möglich ist, so daß sich Flußmittel erübrigen.

Dem Wettbewerb mit Papier- und Metallbehältern kann am wirksamsten begegnet werden durch Erhöhung der Schmelzgeschwindigkeit und der Verformungsgeschwindigkeit und durch Gewichtsverringerung der Glasflaschen durch bessere Formgebung. Der einzige Weg, um billigeres Glas herzustellen, ist, den Alkaligehalt herabzusetzen, denn kalc. Soda ist der teuerste Bestandteil des Satzes für Hohlglas. Natriumsulfat wird nur selten als Alkalizusatz verwendet, nur zur Läuterung oder bei der Herstellung von braunem Glas, wo das Sulfat erwünscht ist.

Nach Berichten von A. K. Lyle und Mitarbeitern ist der Alkaligehalt des durchschnittlichen Hohlglasses gleichmäßig gesunken. Die Analyse von 82 verschiedenen Betrieben entnommenen Gläsern zeigte seit 1932 eine jährliche Abnahme des Alkaligehaltes um 0,09% und eine Verringerung des SiO₂-Gehaltes um 0,13%. Das Jahr 1947 zeigt eine noch darüber hinausgehende Verringerung des Alkaligehaltes wegen der damals herrschenden Soda-Knappheit. Tabelle 1 zeigt die durchschnittliche Zusammensetzung der 1946 hergestellten Hohlgläser. Tabelle 2 gibt die analytische Zusammensetzung von Hohlgläsern mit niedrigem Alkaligehalt.

Oxyde	Von %	Bis %
Siliciumdioxyd	SiO ₂	72.1
Aluminiumoxyd	Al ₂ (+ Fe ₂ O ₃)	1.8
Kalk und Magnesia	CaO und MgO	9.8
Bariumoxyd	BaO	.3
Alkali	Na ₂ O und K ₂ O	15.6
Borsäure	B ₂ O ₃	.2
Sulfat	SO ₃	.2
		.5
Fluor	F ₂	.1

Tabelle 1

Durchschnittliche Zusammensetzung von 1946 hergestellten Glassorten

¹) US-Pat. 2 244 777 und 2 490 825.

Zwei Berichte von A. K. Lyle und Mitarbeitern²⁾ enthalten Einzelheiten über neuere Mischungen, bes. über die Verwendung geringer Zusätze von Aluminiumoxyd, Barium und Fluor.

Oxyde		Von %	Bis %
Siliciumdioxyd	SiO ₂	73.0	73.5
Aluminiumoxyd	Al ₂ (+Fe ₂ O ₃)	1.5	2.5
Kalk und Magnesia ..	CaO und MgO	10.5	12.1
Bariumoxyd	BaO	0	0.5
Alkali	Na ₂ O und K ₂ O	13.0	14.0
Sulfat	SO ₃	0	0.25
Fluor	F ₂	0.20	0.30

Tabelle 2. Glasarten mit niedrigem Alkal Gehalt

3. Vycor-Glas, eine neue Art der Glasherstellung

Für Laboratoriumsgläser wird in den USA hauptsächlich Pyrex-Glas verwendet. Dieses, ursprünglich von E. C. Sullivan und W. C. Taylor 1915 entwickelte Glas hat sich in seiner Zusammensetzung nur wenig geändert. Gegenwärtig wird es arsenfrei hergestellt (der ursprüngliche Glassatz enthielt ungefähr 1% As₂O₃ als wesentliches Flußmittel) und sein Alkal Gehalt wird unter 5% gehalten. Sein Gehalt an SiO₂ überschreitet 80%, der Gehalt an B₂O₃ beträgt ungefähr 12%. Eine weitere Verbesserung des Laboratoriumsglases auf dieser Grundlage erschien unmöglich, weil die Eigenschaften des feuerfesten Materials der Schmelzkessel eine weitere Vermehrung der SiO₂-Konzentration begrenzte. 1934 fanden H. P. Hood und M. E. Nordberg (Corning Glass Works) eine neue, Vycor genannte, Glasart, welche ähnliche Eigenschaften hat wie reines Kieselglas. Dieses Glas wird nach einem prinzipiell neuen Verfahren der Glastechnologie dargestellt.

Das Vycor-Verfahren beruht auf der Entdeckung, daß Alkali-Boro-Silicatgläser, innerhalb gewisser Mischungsverhältnisse, das Phänomen der Phasentrennung bei Temperaturen oberhalb des Transformationspunktes zeigen. Das klare Glas nimmt eine bläuliche Farbe an infolge der Tyndall-Streuung, welche durch die Trennung des ursprünglich homogenen Glases in zwei Phasen mit verschiedenen optischen Eigenschaften verursacht wird. Eine davon ist fast reines SiO₂, die andere besteht aus Alkaliboraten in glasartiger oder mikro-kristalliner Form. Solch eine Trennung in zwei Phasen ist an und für sich nicht besonders erstaunlich in Silicatsystemen. Es gelang jedoch, diese Trennung so zu steuern, daß die Struktur der Alkaliborat-Phase zusammenhängend bleibt und nicht in einzelne Tröpfchen zerfällt. Gewöhnlich führt eine Phasentrennung zur Bildung von Tröpfchen oder Kristallen, welche in die zweite zusammenhängende Phase eingebettet sind, wie man es bei den Erdalkalisilicaten beobachten kann. (Greig). Die besondere Entmischungsstruktur bildet sich bei niedriger Temperatur, und der Zusammenhang der Boraphase erlaubt die Entfernung des Alkaliborates durch Auslaugung des erhitzten Glases mit einer verdünnten Säure. Übrig bleibt eine schwammartige Masse mit einem SiO₂-Gehalt von 96%, sie kann bei Temperaturen von etwa 1200° C zu einem klaren dichten Glas zusammengesintert werden. Dieser Sinterprozeß ergibt ein homogenes Glas mit einem Gehalt von 3% B₂O₃ und einem Erweichungspunkt von 1500° C.

Die Zusammensetzung derartiger Alkaliborosilicate, welche bei geeigneter Hitzebehandlung eine Phasentrennung erfahren, erstreckt sich über einen verhältnismäßig großen Bereich und ist in Patenten niedergelegt. Jedoch sind Glassätze mit weniger als 60% SiO₂ unpraktisch; folgende Zusammensetzung ist typisch:

5% Alkali (Na₂O) 75% Siliciumdioxyd
25% Boroxyd

Der Mindestgehalt an Alkali beträgt ungefähr 4% und ist fast unabhängig vom SiO₂-Gehalt. Der maximale Alkal Gehalt (über 10%) verringert sich langsam bis auf 5% für die meisten Gläser, welche einen höheren Gehalt an Kieselsäure besitzen. Der Gehalt an Borsäure, der bei geringer SiO₂-Konzentration zwischen 10 und 35% schwankt, verringert sich bis auf 15%, wenn der SiO₂-Gehalt zunimmt.

Für Zusammensetzungen, welche in der Mitte dieses Gebietes liegen, erfolgt die Phasentrennung unmittelbar während der normalen Verformung. Für näher zur Grenze liegende Zusammensetzungen ist eine mehr oder weniger längere Erhitzung bei un-

²⁾ H. Moore u. A. K. Lyle, The Glass Ind., 28, 563 [1947]; A. G. Allen u. A. K. Lyle, ebenda 29, 493 [1948].

gefahr 600° C erforderlich. Wenn als Alkali Lithium verwendet wird, erfolgt die Trennung stets spontan. Wenn Fe₂O₃ vorhanden ist, geht es fast quantitativ in die lösliche Phase über. Daher ist Vycor in jeder Form hoch durchlässig für UV-Strahlung. In der Praxis können mehrere Alkalioxyde kombiniert werden. Die Zusammensetzung des ursprünglichen Glases muß so gewählt werden, daß es eine hohe Viscosität unterhalb von 750° C besitzt. Dies ist eine wesentliche Vorbedingung, da niedrige Viscositäten bei der Phasentrennung eine Emulsion ergeben und nicht eine zusammenhängende Struktur. Die gewünschte Form der Trennung wird durch hohe Viscosität und niedrige Temperaturen begünstigt. Für die praktische Anwendung des Verfahrens muß daher die Zusammensetzung sehr sorgfältig überprüft werden; inhomogenes Glas (Schlieren) oder Änderungen in der Zusammensetzung der Oberflächenschicht (Verflüchtigung von B₂O₃ und Na₂O) verursachen Fehler. Sollten sich jedoch während der Verformung infolge der höheren selektiven Flüchtigkeit der Alkalien und der Borsäure Oberflächenschichten mit höherem SiO₂-Gehalt gebildet haben, so müssen diese durch eine HF-Behandlung entfernt werden, bevor die Stücke der Säureauslaugung unterzogen werden können.

Die Geschwindigkeit der Auslaugung kann durch die Konzentration der Säure (etwa dreifach normale HCl), durch die Temperatur (60° C) und durch die ursprüngliche Zusammensetzung des Glases beeinflußt werden. Infolge vorübergehender Schwellung des Glases bei der Berührung mit der Säure treten Spannungen auf, welche zum Bruch führen können. Dickwandige Stücke werden bei niedrigeren Temperaturen und mit schwächeren Säuren ausgelaugt als dünnwandige Gläser. Die vollständige Auslaugung erfordert ungefähr einen Tag je Millimeter Glasdicke.

Das ausgelaugte Skelett der SiO₂-reichen Phase ist starr und porös. Es absorbiert Fett und organische Stoffe aus der Atmosphäre und wird dadurch allmählich braun. Die Eigenschaften und die Verwendung dieses Zwischenproduktes wurden von M. E. Nordberg³⁾ beschrieben. Das ausgelaugte Glas opalisiert leicht in feuchtem Zustand; während es trocknet, ist es vorübergehend undurchsichtig weiß. Bei weiterer Trocknung wird es wieder klar, behält aber noch eine gewisse leichte Trübung. Das frisch ausgelaugte Glas enthält 25% Wasser, durch die Trocknung über P₂O₅ wird der H₂O-Gehalt auf 3–6% gesenkt. Das Glas ist genügend fest, um genau so behandelt zu werden wie gewöhnliches Glas. Infolge seiner hohen Porosität fühlt es sich etwas klebrig an. Der Radius der Poren wird auf durchschnittlich 20 Å geschätzt. Der Leerraum umfaßt annähernd 30%.

Die Durchlässigkeit für Wasser und Aceton ist direkt proportional dem Druck und umgekehrt proportional der Dicke des Glases und der Viscosität der Flüssigkeit. Bei 2 mm Dicke und einem Druck von 450 mm Hg beträgt die Geschwindigkeit des Wasserdurchflusses $4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{cm}^2/\text{h}$.

Dieses poröse Glas stellt ein Zwischenstadium bei der Herstellung von Vycor-Glas dar.

Bei langsamem Erhitzen wird die Trocknung vollendet und die Porengröße verringert. Man erhält ein weißes, undurchsichtiges Produkt. Wird die Erhitzung bis zu 900–1000° C fortgesetzt, so verschwinden die Poren, und völlige Verglasung tritt ein. Das erhaltene Glas kann nun schnell abgekühlt werden, denn es enthält ungefähr 96% SiO₂ und ist völlig homogen. Die verbleibenden 4% sind zu 3% B₂O₃, ferner Spuren von Na₂O und Al₂O₃.

Die fertigen Glasstücke haben ungefähr 65% des Volumens des ursprünglichen Alkali-Borosilikat-Glases, aber seine Form ist unverändert geblieben. Wenn also das ursprüngliche Alkaliborosilikat bei den üblichen Arbeitstemperaturen zu Gegenständen wie Behältern, Röhren oder Tafeln gepreßt oder verformt war, so ergibt das nachfolgende Erhitzen, Auslaugen und Sintern kleinere Gegenstände der gleichen Form. Auf diese Art können Laboratoriumsgeräte aus einem Glas mit 96% SiO₂-Gehalt hergestellt werden, ohne die unbequeme Verwendung hoher Arbeitstemperaturen.

Die Eigenschaften des 96 proz. SiO₂-Glases ähneln denjenigen von geschmolzenem SiO₂. Die folgende Tabelle 3 gibt einen Vergleich zwischen Vycor, Pyrex und geschmolzenem SiO₂-Glas.

³⁾ H. P. Hood u. M. E. Nordberg, US-Pat. 2106744 Febr. 1938 u. 2221709 Nov. 1940. M. E. Nordberg, J. Amer. Ceram. Soc. 27, 299 [1944].

Eigenschaft	Vycor	Pyrex	SiO ₂
Dichte	2.18	2.23	2.20
Linearausdehnung je °C × 10 ⁻⁷	7.5	33	5.5
Erweichungspunkt	1500° C	819° C	1650° C
Kühltemperatur	900	533	1150
Dielektrische Konstante	3.8	4.7	3.8
Brechungsindex	1.458	1.474	1.458
Elektr. Widerstand (Ohm/cm)			
Log R bei 250° C	9.7	8.1	12
Log R bei 350° C	8.1	6.7	9.7

Tabelle 3

Anwendung des Vycor-Verfahrens bei der Herstellung von Katalysatoren

Das neue Verfahren zur Erzeugung von 96 proz. SiO₂-Glas hat die Suche nach einem ähnlichen Verfahren zur Erzielung hochporöser Stoffe mit katalytischen Eigenschaften angeregt, z. B. für die Erdölcrackung.

C. J. Plank⁴⁾ von der Socony Vacuum Oil Co. entdeckte, daß Alkaliborosilikatgläser, welche beträchtliche Mengen von CuO oder NiO usw. enthalten, einer ähnlichen Behandlung unterworfen werden können wie die Vycor-Glasarten. Sie dienen nach der Auslaugung als Katalysator.

Als Crack-Katalysatoren wurden mit einem Zusatz von Aluminiumphosphat versehene Borsilicate für geeignet befunden.

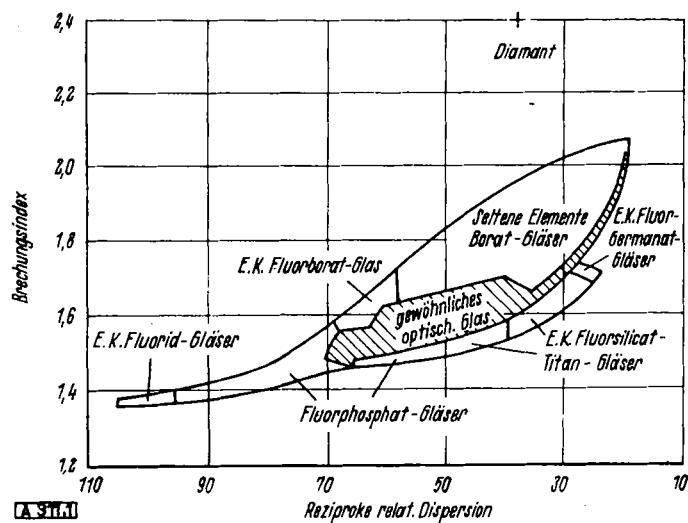
SiO ₂	25–70%	Na ₂ O	3–10%
Al ₂ O ₃	5–15%	B ₂ O ₃	15–45%
P ₂ O ₅	7–24%		

Je nach der Geschwindigkeit, mit welcher diese geschmolzenen Massen abgekühlt werden, sind sie klar oder opalisierend. Ein faches Erhitzen dieser Gläser macht sie auslaugbar durch Wasser. Der fertige poröse Katalysator enthält hauptsächlich Al₂O₃ und SiO₂.

4. Optische Gläser

Vor dem ersten Weltkrieg mußten optische Gläser eingeführt werden. Nirgends in den USA wurden sie, wenn auch nur in bescheidenem Umfang, hergestellt. Die Zusammenarbeit des Stabes des Geophysikalischen Laboratoriums, Washington, D. C., und der Bausch und Lomb Optical Co., Rochester, N. Y., führte zu der Errichtung einer unabhängigen amerikanischen Industrie für optisches Glas in den Jahren 1916–1918. Heute wird optisches Glas unter anderem hergestellt von Bausch & Lomb, Corning Glass Works, Eastman Kodak-Co., Pittsburgh Plate Glass Co. und der Glas-Abteilung des National Bureau of Standards. Der zweite Weltkrieg mit seinem zunehmenden Bedarf an optischen Gläsern der verschiedensten Art führte zu einigen wichtigen Neuentwicklungen auf diesem Gebiet. Was die Herstellung betrifft, so wurde bereits oben angedeutet, daß ein Verfahren zur kontinuierlichen Erzeugung verschiedener Arten optischen Glases in einem endlosen, mit Platin ausgekleideten Behälter (Tank) entwickelt wurde.

Die Verwendung von Platin-Auskleidungen ermöglichte neue Zusammensetzungen der Glassätze, wie aus Bild 1 ersichtlich. Üblicherweise werden die optischen Eigenschaften in ein Diagramm eingezeichnet, und zwar der Brechungsindex als Ordinate



⁴⁾ US-Pat. 2472490 (1949) und 2480672 (1949).

und die reziproke relative Streuung (Abbe-Zahl) als Abszisse. Auf Grund der Arbeiten von Abbe und Schott wurde eine Reihe von Glasarten entwickelt, welche durch Schraffierung gekennzeichnet sind. Die zusätzliche neue Fläche ist das Ergebnis intensiver Arbeit der Eastman-Kodak-Forschungslaboratorien, Rochester, N. Y., worüber kürzlich von R. Kingslake und P. F. De Paolis⁵⁾ berichtet wurde.

G. W. Morey⁶⁾ vom Geophysikalischen Laboratorium leitete diese Entwicklung ein mit einer Gruppe von Glasarten, welche jetzt als „E. K. Seltene Elemente-Boratgläser“ bezeichnet werden. Sie beruhen auf Boraten, Tantalaten und Wolframatnen des Zirkon, Lanthan und Thorium. Die Versuche von Morey wurden im Forschungslaboratorium von Eastman Kodak weitergeführt, und von L. W. Eberlin, P. F. De Paolis und K. H. Sun wurden neue Abwandlungen gefunden. Die Verwendung von Platintiegeln ermöglichte es, Glasmassen mit hohem Fluorid-Gehalt zu erschmelzen, welche infolge ihres geringen Brechungsindex besonders wertvoll sind. Die Mannigfaltigkeit neuer Gläser kann am besten auf Grund der folgenden Auswahl von US-Patenten beurteilt werden, welche als Ergebnis der Forschungsarbeiten der Eastman-Kodak-Laboratorien in den letzten Jahren erschienen sind:

P. F. De Paolis. US-Pat. 2466392.

Optische Gläser mit einem n_D-Wert von 1.65 bis 1.68 und einem Abbe-Wert zwischen 52.5 und 57.0. Beispiele:

B ₂ O ₃	36%	36%	BaO	20%	20%
La ₂ O ₃	12%	12%	CaO	20%	—
ThO ₂	12%	12%	MgO	—	20%

K. H. Sun. US-Pat. 2 466508.

Berylliumaluminat-Glas, mit einem Brechungsindex von 1,70 und einem Abbe-Wert von 43.8. Dieses Glas ist außerordentlich widerstandsfähig gegen Alkalimetall-Dämpfe. Es enthält keine der üblichen glasbildenden Oxyde wie SiO₂, B₂O₃ oder P₂O₅. Beispiele:

Oxyde	1	2	3	4
CaO	33	31	34	18
SrO	6	6	6	5
BaO	10	11	12	12
La ₂ O ₃	10	12	10	32
BeO	3	3	8	16
Al ₂ O ₃	38	37	30	17

K. H. Sun. US-Pat. 2472447.

Bleititanboratglas, das einen Brechungsindex von 2,0685 hat und einen Abbe-Wert von 17.7. Zusammensetzung:

PbO	78	Gewichtsproz.
TiO ₂	12	"
B ₂ O ₃	10	"

K. H. Sun. US-Pat. 2472448.

Thalliumtitansilicat-Gläser. Sie enthalten bis zu 88% Thalliumoxyd, zwischen 5 und 28% TiO₂, 7–30% SiO₂, einige auch Alkali.

K. H. Sun u. M. L. Huggins. US-Pat. 2481700.

Fluorphosphat-optische Gläser. Sie enthalten Aluminiumphosphat (40–76%) und Lithiumfluoride (8–39%) sowie Calcium (0 bis 39%).

K. H. Sun u. T. E. Callear. US-Pat. 2496824.

Eisenfluorphosphat-Gläser, bestehend aus Aluminium- und Eisen(III)-phosphat unter Zufügung von Natriumfluorid und Lithiumfluorid.

K. H. Sun u. M. L. Huggins. US-Pat. 2511224.

Fluoridglas, durchlässig für UV bis zu 1840 Å. Erhalten durch Schmelzen folgender Bestandteile:

MgF	6–13%	LaF ₃	5–16%
CaF ₂	6–13%	ThF ₂	4–29%
SrF ₂	5–10%	AlF ₃	15–25%
BaF ₂	9–12%	BeF ₂	12–25%

K. H. Sun. US-Pat. 2511225.

Optisches Glas mit hoher Korrosionsbeständigkeit gegen Fluorwasserstoff.

Aluminimummetaphosphat	19–40%
Bariumfluorid	31–57%
Calciumfluorid	0,5–14%

Geringfügige Zusätze der Fluoride von Mg, Sr, Zn und La.

K. H. Sun u. T. E. Callear. US-Pat. 2511226.

Ein Fluorphosphat mit hoher Dispersionsfähigkeit im Blauen. Beispiele:

Al(PO ₄) ₃	30.4%	34.8%
BaF ₂	57.8%	41.5%
CdF ₂	11.8%	23.7%
n _D	1.5766%	1.5959%
Abbe-Zahl	66.1%	62.8%

⁵⁾ „New Optical Glasses“, Nature [London] 163, 412–413 [1949].

⁶⁾ G. W. Morey, Brit. Pat. 462304 (1937), US-Pat. 2150694 (1939).

Blei enthaltendes Fluorophosphatglas. Aluminiummetaphosphat mit Beimengung von Barium- und Bleifluorid.

Optisches Boratglas, das einen Brechungsindex zwischen 1.6 und 1.7 hat und einen Abbe-Wert zwischen 40 und 45. Das Bleiborat enthält BaO, ZnO und Al₂O₃.

Optisches Glas, das hauptsächlich aus den Boraten von Barium und Beryllium besteht.

Boratgläser, deren optische Eigenschaften denjenigen der Thorium enthaltenden Gläser nahekommen, ohne aber dieses Element zu enthalten. Beispiele (Gewichtsprozente):

Oxyde	1	2	3	4	5
La	31.7	29.5	30.9	33.0	30.45
Ta	20.1	18.6	17.1	17.0	13.85
Ba	7.9	12.5	5.7	8	8.85
Zr	6.3	3	6.2	5.5	4.50
Si	—	6	—	—	0.20
Sr	—	—	—	2.0	—
W	—	—	6.8	—	5.00
Zn	—	—	—	1.0	3.50
B	34.0	30.4	33.3	33.5	33.65
nD	1.753	1.756	1.753	1.753	1.746
v	45.2	43.9	44.6	46.7	45.5

Diese Gruppe von Patenten der Eastman-Kodak-Forschungslabore ist ein Beispiel für die Fruchtbarkeit der Anwendung von Gedanken der Kristallchemie auf Glas. Die Entwicklung fast all dieser Glasarten geht in den Grundzügen auf die Arbeiten von V. M. Goldschmidt und Mitarbeitern zurück. Es besteht ein wachsendes Bestreben, für die Entwicklung neuer Glasarten und neuer keramischer Stoffe die Kristallchemie zu benutzen. Dies kann aus der Tatsache ersehen werden, daß die Keramische Abteilung der Rutgers-Universität, New Brunswick, N. J., jährliche Tagungen abhält, auf welchen die Anwendung der Kristallchemie auf keramischem Gebiet zwischen Wissenschaftlern und Industrieforschern diskutiert wird.

Einige der optisch wertvollen Gläser haben nur eine geringe chemische Beständigkeit. Es wurde gefunden, daß die Beigabe gewisser Oxyde wie ZrO₂, oder TiO₂ die chemischen Eigenschaften von Glas bedeutend verbessert. Systematische Untersuchungen darüber wurden kürzlich von M. Aposhian und N. J. Kreidl von der Bausch & Lomb Optical Co.⁷⁾ unternommen. Es konnte gezeigt werden, daß die Säurebeständigkeit von einem Kalibleeglas um das Mehrfache erhöht werden kann durch Zusatz der Oxyde ZrO₂, TiO₂, Ta₂O₅ und Nb₂O₅ in verschiedenen Verhältnissen.

5. Verschiedenes

a) Chemische Beständigkeit

Die Korrosion von Glas ist immer noch eines der Hauptprobleme. Was die optischen Glasarten betrifft, so konnte gezeigt werden, daß geringe Zusätze einiger seltener Oxyde eine beträchtliche Verbesserung bewirken. Dieser Wechsel der Zusammensetzung kommt selbstverständlich für Hohlglass nicht in Frage. Infolge der Forderungen von Herstellern feinen Whiskys und Gins strebt die Hohlglassindustrie nach immer widerstandsfähigeren Glassorten.

Ein weiteres Problem ergab sich durch die gesetzlichen Forderungen mancher Staaten hinsichtlich des Alkaligehaltes der Waschlösungen für Milchflaschen. Heiße Lösungen verschiedener Reinigungsmittel, welche relativ hohe Konzentrationen freies Alkali enthalten, müssen wegen ihrer Reinigungskraft und desinfizierenden Wirkung benutzt werden. Diese Lösungen greifen Glas offensichtlich an und verursachen eine erhöhte mechanische Empfindlichkeit. W. C. Cooper⁸⁾ entdeckte, daß der Zusatz von Aluminaten zu den Waschlüssigkeiten die Korrosion bedeutend verringert, ebenso das Zerschrammen der Flaschen bei den mechanischen Reinigungsvorgängen. W. F. Wegst und L. D. Bacon⁹⁾ fanden später, daß Berylliumoxyd in winzigen Mengen eine ähnliche Wirkung hat. BeO und Al₂O₃ sind Katalysatoren, welche die Schnelligkeit der chemischen Reaktionen zwischen Alkalien

und der Glasoberfläche verlangsamen. Um die Größe dieser Wirkung zu zeigen, seien ein paar Beispiele gegeben. Eine 1 proz. NaOH-Lösung löste unter genormten Bedingungen 0,583 g Glas von einer Flasche. Die gleiche Lösung, mit Berylliumoxyd versetzt, verursachte nur einen Verlust von 0,0122 g. Diese Schutzwirkung durch den Zusatz geringer Mengen von BeO zur Waschlüssigkeit wird noch offenkundiger, wenn stärkeres Alkali verwendet wird.

3% NaOH löste 1.470 g, gehemmt nur 0,0147 g
5% NaOH löste 1.740 g, gehemmt nur 0,0265 g.

b) Photographisches Glas¹⁰⁾.

R. H. Dalton, S. D. Stockey und W. H. Armistead¹¹⁾ von den Corning Glass Works erhielten 1946 und 1947 Patente für eine Reihe von lichtempfindlichen Glasarten, welche es ermöglichen, farbige photographische Bilder in Glasgegenständen hervorzurufen. Ultraviolette Licht wird durch ein übliches Negativ auf das Glas gestrahlt. Das in dem Glas erzeugte latente Bild kann durch eine geeignete Hitzebehandlung entwickelt werden (580 bis 700° C während einiger min bis 1 h).

Die Glaszusammensetzungen unterscheiden sich nicht wesentlich von einigen der handelsüblichen Kupferrubingläser. Die Kupfer-Menge schwankt zwischen 0,05% Cu₂O und bis zu 1% Cu₂O. Sie hängt davon ab, was für Geräte hergestellt werden sollen. Glasfasern können infolge ihrer raschen Abkühlung von der Schmelze eine hohe Konzentration enthalten und trotzdem farblos anfallen, während die Kupfer-Menge, die dickwandigen Glasstücken zugesetzt werden kann, notwendigerweise nur gering sein muß. Nach dieser Erfindung soll das Kupferrubinglas von einer Type sein, welche sich beim Erhitzen nicht zu leicht färbt.

	Partie 1	Partie 2	Partie 3	Partie 4
Sand	330	330	330	330
Natriumcarbonat	139	139	139	139
Aluminiumhydroxyd	10.5	10.5	10.5	10.5
Calciumhydroxyd	52.0	52.0	52.0	52.0
Kupfer(I)-oxyd	0.5	1.5	0.5	0.5
Natriumcyanid	3.8	3.8	—	—
Abietinsäure	—	—	2.5	10
Zinnoxyd	—	1.2	1.2	1.2

Als Reduktionsmittel sind Natriumcyanid oder Abietinsäure verwendet worden. Der Erfinder gibt jedoch an, daß auch andere bekannte Reduktionsmittel verwendet werden können. Glas Nr. 1 enthält kein Zinnoxyd und eignet sich zur Erzeugung eines blauen Farbtone durch Bestrahlung, es wird jedoch nicht durch nachfolgende Erhitzung rubinrot. Das Glas Nr. 4 mit seinem hohen Kupfergehalt ist ein Beispiel für ein photosensibles Faserglas.

Spätere Patente offenbaren, daß überlegene photographische Glasarten erhalten werden können durch Verwendung von Gold mit einem geeigneten Sensibilisierungsmittel wie z. B. Ceroxyd. Eine andere Entdeckung war die Beobachtung, daß die photosensiblen Glasarten bis zu den Opalgläsern reichen, vielleicht weil Metallteilchen als Kerne für die Fällung der Fluoride wirken, und derart die Opalisierung bewirken. Im Handel sind sie unter dem Namen Fota-Lite eingeführt. Photosensibilisiertes Opalglas wird so hergestellt, daß die Platte abwechselnd aus parallelen Schichten von Opal- und Klarglas besteht, welche in einem Winkel zur Oberfläche verlaufen. Dieses Glas stellt einen guten Blendungsschutz dar, welcher das Auge vor der direkten Lichtquelle schützt und gute Durchlässigkeit mit hohem Streuvermögen verbindet.

Das entwickelte Bild kann alle Farben haben, welche in typischem Kupferrubinglas möglich sind, von goldrubin bis silbergelb. Das lichtempfindliche Glas dürfte weitgehende Verwendung in der Photographie finden. Es liefert dreidimensionale Bilder für dekorative Zwecke, für Kirchenfenster und für Reklamezwecke.

Eingeg. am 7. August 1950

[A 311]

¹⁰⁾ Vgl. diese Ztschr. 61, 308 [1949].

¹¹⁾ R. H. Dalton, US-Pat. 2326012 u. 2422472; S. D. Stockey, Canad. Pat. 442273, 442274 u. 523723; W. H. Armistead, Canad. Pat. 442272; S. D. Stockey, Ind. Engng. Chem. 41, 856–861 [1949].

⁷⁾ Vortrag auf der Tagung d. Amer. Ceram. Soc. 1950.

⁸⁾ W. C. Cooper, US-Pat. 2241984.

⁹⁾ W. F. Wegst u. L. R. Bacon, US-Pat. 2419805.