

26. Glastechnische Tagung

Goslar, 20. und 21. Mai 1952

Die Hauptversammlung und die 20. Mitgliederversammlung der Deutschen Glastechnischen Gesellschaft fanden am 20. und 21. Mai in Goslar statt. N. von Bülow eröffnete als Vorsitzender die Hauptversammlung. Nach Begrüßungsansprachen des Oberbürgermeisters der Stadt Goslar, Dr. Pfaffendorf, und des Rektors der Bergakademie Clausthal, Prof. Dr. Mettler, ergriff Dr.-Ing., Dr. rer. nat. e. h. H. Maurach, Geschäftsführer der D.G.G., das Wort zu einem kurzen Vortrag: „Stützung der deutschen Glasforschung — eine Verpflichtung“. Danach sprach W. Artelt über „Glas und Heilkunde in ihren geschichtlichen Wechselbeziehungen“.

H. SCHAARDIN, Weil/Rh.: *Schlierenverfahren im Mikroskop.*

Bereits 1885 wurden von Zeiß und Exner sowie später von Toepler und Abbé Methoden ausgearbeitet, um Schlieren im Glas optisch festzustellen. Vortr. zeigte eigene Ergebnisse in Lichtbildern. Zum Erkennen der Schlieren wird die Irisblende stark abgeblendet oder der Abbildeschild in der Längsrichtung verschoben. Soll mikroskopisch beobachtet werden, so muß ein gutes Objektiv in den Strahlengang eingeschaltet werden. Zur Erzielung exakter Ergebnisse ist eine definierte Lichtquelle und eine Schlierenblende erforderlich. Es besteht auch die Möglichkeit, quantitative Aussagen zu machen. Zu diesem Zweck verwendet Vortr. Farblichtblenden. Mit ihnen erhält man Aufschluß über die Größe der Ablenkung, nicht über ihre Richtung.

Der Empfindlichkeit der Schlierenmethode sind Grenzen gesetzt. Je größer die Auflösung des Mikroskops, um so geringer wird die Schlierenempfindlichkeit. Für die Objekte, die in der Glasindustrie zu untersuchen sind, reicht die Schlierenempfindlichkeit jedoch vollkommen aus. Beim Spektralralfarbschlierenverfahren erscheint auf dem Abbildeschild je nach Ablenkung des Strahlbündels ein farbiges Bild. Das Schlierenverfahren hat sich bei der Untersuchung von Tafel- und Spiegelglas bestens bewährt. Präzise quantitative Aussagen sind mit großen Schwierigkeiten verknüpft, da Spannungen im Glas nicht immer mit Lichtablenkungen verknüpft sein müssen.

A. DIETZEL, Würzburg: *Untersuchungen über das theoretisch und praktisch interessante System Li₂O–BaO–SiO₂* (verlesen von Dr. Wickert, Würzburg).

Neue Glassorten wurden bislang zumeist empirisch gefunden, nicht auf Grund theoretischer Betrachtungen. Gründliches Studium der Bindekräfte und Glasstrukturen versetzen uns nunmehr in die Lage, theoretische Voraussagungen an uns unbekannten Systemen zu machen. 1942 wurde das System Li₂O–BaO–SiO₂ genau untersucht. Dabei kam man zu der Erkenntnis, daß ein Mehrstoffsystem nach ganz bestimmten Gesetzmäßigkeiten aufgebaut ist. Diese sind zu bestimmen, wenn Ionenradien, Beweglichkeiten, Polarisationseigenschaften usw. bekannt sind. Da bei der Berechnung auf die unbekannten Bindungsenergien verzichtet werden mußte, wurden die elektrischen Feldstärken der Ionen zugrunde gelegt. Es ergab sich bei der Auswertung, daß im Mehrstoffsystem um so mehr Verbindungen existenzfähig sind, je größer die elektrischen Feldstärkenunterschiede der Ionen sind. 1942 wurde erklärt, daß es im System K₂O–Li₂O–SiO₂ wegen der großen Feldstärkenunterschiede ternäre Verbindungen geben müsse, nicht dagegen im System Li₂O–BaO–SiO₂, da im letzteren Fall die Feldstärken ziemlich gleich sind. Die erwähnten Systeme wurden neuerdings nach der Abschreckmethode und mit Hilfe der Thermischen Analyse untersucht. Dabei wurden die Aussagen von 1942 vollkommen bestätigt. Wir sind also nunmehr in der Lage, auf Grund theoretischer Betrachtungen Eigenschaften neuer Glassysteme vorauszubestimmen.

A. BOETTCHER, Hanau: *Glasoberflächen im Hochvakuum.*

Die Hochvakuumtechnik ist am Glas wegen der günstigen optischen Eigenschaften, der guten Verformbarkeit und als Unterlage für Aufdampfschichten interessiert.

Die Forderung der Glühlampen- und Röhrenindustrie nach abgeschlossenen Volumina führte zu genauen Untersuchungen der Oberflächenschichten von Gläsern. Dabei wurde festgestellt, daß Adsorption, Absorption und Oberflächenaktivität eine große Rolle spielen, sowohl bei der Haftfestigkeit der aufgedampften Schichten als auch bei der Aufrechterhaltung des Hochvakuums. Für die Adsorption sind besonders Polarisationserscheinungen wichtig. Befinden sich in der Glasoberfläche leicht polarisierbare Ionen, z. B. Cd²⁺, Sn²⁺, Zn²⁺, Pb²⁺, so wird die Adsorption zurückgedrängt.

An Diagrammen wurde die Abnahme der Gasmenge in der Glasoberfläche bei verschiedenen Gläsern erläutert. Die Abgabe des Wasserdampfes geschieht einmal bei 150° und zum zweiten Mal in der Nähe des Erweichungspunktes. Bei schwer schmelz-

baren Gläsern tritt eine Verschiebung der Maxima nach höheren Temperaturen ein. Als praktische Nutzanwendung ergibt sich, daß zur Beseitigung des Wasserfilms an Glasgeräten 300–400° anzuwenden sind. Zwischen Glasoberfläche und Glasinnerem bestehen Unterschiede. Sie können sowohl durch die Oberflächenspannung als auch durch die Vorbehandlung des Glases entstehen. Durch Auswaschen wird die spez. Oberfläche vergrößert, da Na-Ionen weggeschwemmt werden und SiO₂ zurückbleibt. Chromschwefelsäure vergrößert die spez. Oberfläche um 40–50%.

Mittels Oberflächenbehandlung lassen sich die Ionen der Glasoberfläche austauschen und dadurch bestimmte erwünschte Effekte erzielen. Diese Überlegungen sind in der Aufdampftechnik von Bedeutung, wenn es gilt, zur Erzielung besserer Haftfestigkeit nicht polarisierbare Ionen in die Oberfläche einzubauen. Die heute gebräuchlichste Methode des Aufdampfens ist das Ionenbombardement. Interessanterweise nimmt hierbei der Gasdruck zu, obwohl die klassische Anschauung eine Abnahme des Druckes verlangt. Bei genauerer Betrachtung konnte festgestellt werden, daß der Druck durch die abgespaltenen Ionen zunächst zunimmt und erst nach längrem Bombardement – was jedoch wegen des Auftretens von Unregelmäßigkeiten in der Oberfläche und den darunterliegenden Schichten vermieden werden soll – abnimmt. Eine andere Aufdampfmethode bedient sich besonderer Zwischen-Schichten, die die Aufgabe haben, für ein gutes Haften der eigentlichen Aufdampschicht zu sorgen.

H. HARTMANN, Braunschweig: *Die spezifischen Wärmetechnischen Gläser bei hohen Temperaturen.*

Die großen experimentellen Schwierigkeiten, die sich der Bestimmung der spez. Wärme bei hohen Temperaturen entgegenstellen, haben dazu geführt, daß die für Wärmebilanzen benötigten Aussagen auf rein theoretischer Grundlage gemacht wurden. Diese, besonders von Sharp berechneten Werte, sind jedoch mit Mängeln behaftet. So fehlen bei verschiedenen Stoffen (z. B. Fe₂O₃, FeO u. a. m.) die benötigten Rechengrundlagen, und außerdem lassen sich die Verhältnisse bei tieferen Temperaturen nicht ohne weiteres auf hohe übertragen. Daher wurden vom Vortr. spez. Wärmen bei hohen Temperaturen experimentell bestimmt. Die Apparatur bestand aus einem Ofenteil und einem Kalorimeterteil. Die Temperatur wurde mit einem Pt-PtRh-Thermoelement gemessen. Die erhaltenen Werte stimmen nur z. T. mit den von Sharp berechneten überein. Bei hohen Temperaturen treten Anomalien auf, für die die Rechenmethode keine Erklärung geben kann.

Z. Zt. liegen die Ergebnisse für fünf Glassorten vor. Drei davon wurden bis 500°, 2 bis 1200° untersucht. Die bis 1400° geplanten Messungen mußten wegen technischer Störungen verschoben werden. Die gefundenen Werte liegen bei 100° bei 0,145 cal/°C und bis 500° bei 0,249 cal/°C für die gebräuchlichsten Gläser. Abnormitäten treten bei hohen Temperaturen auf, und zwar befindet sich bei 1200° in der experimentell gefundenen Kurve ein Knick. Bei Pb-Gläsern sind die Abweichungen von der theoretischen Kurve noch größer.

H. LÖFFLER, Witten: *Reaktionen zwischen Glas und feuerfester Wand.*

Es ist bekannt, daß in einem SiO₄-Tetraeder an die Stelle des Si- das Al-Ion treten kann. Da diese Ionen verschieden geladen sind, muß sich nach dem Einbau die überwiegende negative Ladung des Sauerstoffs bemerkbar machen; der negativ geladene Komplex versucht positive Natrium-Ionen anzuziehen. Experimentell war gefunden worden, daß die Reaktion zwischen Natriumsalzen und Quarz langsamer verläuft als diejenige zwischen Mischungen aus Quarz/Tonerde und Natriumsalzen. Die Geschwindigkeit konnte leicht an der Menge des entwickelten Chlorwasserstoffs ermittelt werden. Die gleichen Überlegungen wurden auf das System Glas – feuerfeste Wand übertragen und gefunden, daß an der Grenzfläche ähnliche Verhältnisse herrschen. Zwischen der Tonerde-haltigen Substanz und der Alkali-haltigen Schmelze besteht eine Potentialdifferenz, die für eine dauernde Zuführung von Natrium-Ionen aus der Schmelze zur feuerfesten Wand sorgt.

Die Grenzschichten von feuerfester Wand und Glasschmelze wurden sorgfältig abgelöst und anschließend analysiert. Feuerfeste Wände mit geringem Tonerdegehalt führten in der äußersten Schicht nur Na₂O und Wandmaterial. Bei hohem Tonerdegehalt reichert sich besonders SiO₂ an. Ein bestimmtes Gemisch Tonerde/Kiesel säure scheint sich bevorzugt zu bilden. Die angeführten Verhältnisse lassen sich nicht ohne weiteres auf Corhart-Material übertragen, da dort verschiedene Nebenreaktionen auftreten. Außerdem ist im Falle des Corhart-Materials die Reaktion stärker von der Temperatur abhängig als bei Glas-Schamotte.

H. JEBSEN-MARWEDEL, Gelsenkirchen: *Störungen der Glasschmelze durch Eisen-haltige Einschlüsse von Fremdkörpern in feuerfestem Material.*

Ein gefürchteter Fehler bei der Glasherstellung ist die Blasenbildung. Die Ursachen liegen meistens Tage vor dem Sichtbarwerden des Schadens. Die Bekämpfung bzw. Verhütung dieser Fehler ist eine Hauptaufgabe der Glasindustrie.

Die Ursache der Blasenbildung ist im Mineralbestandteilen zu suchen; die in unerwünschter Weise mit der Schmelze reagieren. Solche Substanzen sind z. B. Siliciumearbid, Pyrit oder metallisches Eisen. Vortr. zeigte Versuche mit Ton, in dem kleine Eisen- oder Pyrit-Körner eingelagert waren. Während des Brennens verwandelten sich die Fremdkörper in oxydisches Eisen und reagierten als solches mit dem Ton unter Blasenbildung. Die Blasenstellen bedeuten immer eine lokale Schwächung des Materials. Um sie zu vermeiden, müssen besonders die Aufbereitungsanlagen und die maschinellen Einrichtungen überwacht werden. An anschaulichen Lichtbildern unterstrich Vortr. seinen Wunsch an die feuerfeste Industrie, die Glasindustrie in Zukunft vor solchen Schäden zu bewahren und nach Möglichkeit solches Steinmaterial zu lichten, das frei von schädlichen Bestandteilen ist.

C. KRÖGER, Clausthal: *Gemenge-Reaktionen und Glasschmelze.*

Die physikalischen und chemischen Grundlagen, die beim Er-schmelzen der Gläser zu berücksichtigen sind, lassen sich nur an silicatischen Zustandsdiagrammen verfolgen. Wenn die Diagramme auch nur Gleichgewichtsverhältnisse angeben, die man bei den praktischen Versuchen meistens nicht erreicht, so können doch aus Reak-tionsgeschwindigkeit und Diagramm Rückschlüsse auf Umfang, Richtung und Stabilitätsgebiet gezogen werden. Aufklärung über das System Alkalioxyd-Kalk-Kiesel-säure brachten Arbeiten in den USA. Zustandsdiagramme werden vor allem im Ausland erforscht.

USA. Zustandsdiagramme werden vor allem im Ausland erforscht. Da bei der Glasherstellung Soda und Natriumsulfat verwendet werden, sind auch die entsprechenden Systeme zu betrachten: $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{CO}_2$. Die dabei auftretenden Gesetzmäßigkeiten wurden an Hand von p-t-Diagrammen besprochen. Ebenfalls wurden die Faktoren, die die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmen, erläutert: CO_2 -Druck, Mischungsverhältnis, Korngröße, Temperatur, Bildung von Eutektikas, Wirkung des Wasserdampfes und Wirkung der Beimengungen. Die Apparaturen, mit denen die Untersuchungen durchgeführt wurden, wurden im Liehtbild gezeigt.

H. S. [VB 383]

Rundschau

Neue Koordinationsverbindungen des einwertigen Kupfers mit tertiärem Arsin erhielt R. S. Nyholm. Methyl-diphenylarsin bildet je nach den Reaktionsbedingungen mit Kupfer(I)-salzen 4 Typen von Koordinationsverbindungen mit 1,2,3 und 4 Molekülen des tert. Arsins je Moleköl Kupfer(I)-Verbindung: Typ I, CuX₁AsR₃, der tetrameric vorliegt, und Typ II der empirischen Zusammensetzung CuX₁AsR₃, dem im festen Zustand wahrscheinlich die Struktur [Cu(AsR₃)₄]⁺[CuX₂]⁻ zukommt, sind bereits bekannt. Der neue Typ III, CuX₁AsR₃, umfaßt Verbindungen, die Nichtelektrolyten darstellen und in Lösung dissoziieren (CuCl, 3 As · CH₃[C₆H₅]₂, Fp 117°; CuJ, 3As · CH₃[C₆H₅]₂, Fp 128°). Die neuen Verbindungen vom Typ IV, CuX₁, 4AsR₃ (X = J, ClO₄, NO₃; z. B. CuClO₄, 4AsCH₃[C₆H₅]₂, Fp 187°), sind Salze. Das Perchlorat ist in nitrobenzolischer Lösung ein guter Leiter, das Nitrat eine in Wasser schwerlösliche, dagegen in verschiedenen organischen Solventien gut lösliche Substanz. Alle Verbindungen sind an der Luft stabil und stellen in Lösung starke Reduktionsmittel dar. (J. Chem. Soc. [London] 1952, 1257). —Ma. (528)

Die chromatographische Trennung von Niob und Tantal an Cellulose beschreiben F. H. Burstell, P. Swain, A. F. Williams und G. A. Wood. Nach Überführung der Metalle in die Fluoride, Adsorption an Cellulosebrei wird zunächst Ta mit Methyläthyl-keton, das mit Wasser gesättigt ist, extrahiert und anschließend Nb mit dem gleichen Lösungsmittel, dem 7,5 % H_2F_2 (wässrige 40 proz. Lösung) zugesetzt sind. Solange die Ta-Menge die des Nb nicht überschreitet, gelingt eine scharfe und quantitative Trennung. Die Methode eignet sich zur Abtrennung der Seltenen Erden aus ihren Mischungen mit anderen Metall-Ionen und zur Bestimmung von Nb und Ta in Mineralien und Legierungen. (J. Chem. Soc. [London] 1952, 1497). —Ma. (529)

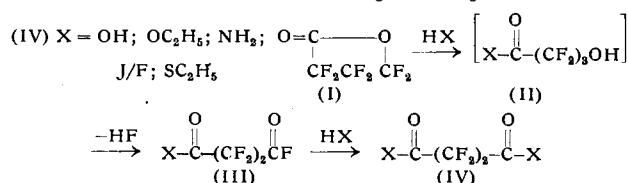
Zur Fällung und maßanalytischen Bestimmung des Phosphats
 neben störenden Fremdionen verwenden *F. Huditz* und *H. Flaschka* die komplexbildende Äthyldiamin-tetraessigsäure (Komplexon II), die fast alle Metalle, mit Ausnahme der typischen Anionenbildner, sowie Be^{2+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Hf^{4+} und UO_2^{2+} maskiert. Die Bindung des Magnesiums ist nur gering, dagegen wird das hauptsächlich störende Calcium sehr fest komplex gebunden. Phosphat wird in der Komplexon-Lösung durch Magnesium als Doppelsalz gefällt, der Niederschlag abfiltriert, gewaschen, gelöst und das Magnesium bei $\text{pH } 8-10$ gegen Eriochromschwarz T mit Komplexon direkt titriert. Bei höheren Konzentrationen, bei denen beim Alkalisieren wieder Magnesium-ammoniumphosphat ausfällt würde, setzt man der sauren Auflösung der Phosphat-Fällung eine gemessene Menge 0,1 m Komplexon-Lösung zu, macht alkalisch und titriert den Überschuß mit 0,1 n MgCl_2 -Lösung zum Umschlag blau-weinrot. Die Komplexon-Maskierung kann ohne weiteres mit der durch Citronensäure zur Bindung von Eisen, Aluminium und Titan kombiniert werden; Beryllium wird durch Sulfosalicylsäure entfernt. Die Analysefehler liegen in der zweiten Dezimalen. (Z. analyt. Chem. 135, 333 [1952]). — J. (538)

Die Darstellung isomerer Silico-molybdänsäuren beschreibt J. D. H. Strickland. Die α -Heteropolysäure erhält man durch Lösen von 24,5 g Molybdäntrioxyd in 20 proz. NaOH zur Neutralität. Dann gibt man 75 ml konz. HCl zu, verdünnt auf 250 ml und fügt

eine Lösung von 3,2 g krist. Natriumsilicat in 50 ml Wasser unter starkem Rühren hinzut. Nach 15 min schüttelt man in kleinen Portionen mit Äther aus, versetzt den Äther-Komplex mit $\frac{1}{5}$ seines Volumens Wasser und dampft vorsichtig den Äther ab. Die Lösung wird im Exsikkator zur Trockne gebracht. Falls sie sich bei der Darstellung grün färbt, wird sie durch etwas Bromwasser wieder oxydiert. Die α -Silico-molybdänsäure hat ein Absorptionsmaximum bei 305 m μ . Bei der Reduktion mit Zinn(II)-chlorid entstehen zwei blaue Verbindungen, in denen das Si : Mo-Verhältnis wie in der ursprünglichen Säure 1 : 12 ist. Potentiometrisch wurde gezeigt, daß im einen Fall 4 Elektronen zur Silico-molybdänigen Säure ($\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$)⁴⁻ aufgenommen werden, im anderen 5 Elektronen, dabei entsteht die α -Untersilico-molybdänige Säure. Wird eine Molybat-Lösung in Gegenwart von zwei Äquivalenten Säure mit einer Lösung von Kieselsäure umgesetzt, entsteht nicht die α -Säure, sondern ihr Isomer, die β -Silico-molybdänsäure, die im Sichtbaren wesentlich stärker, im UV schwächer absorbiert. Es wird angenommen, daß der Unterschied in einer Isomerie des Anions liegt, das sich spontan in das der α -Säure umwandelt. Bei der Reduktion entsteht nur die β -Silico-molybdänige Säure. (J. Amer. Chem. Soc. 74, 862, 868 [1952]). — J. (549)

Eine Methode zur Darstellung von grauem Zinn geben E. S. Hedges und J. Y. Higgs an. Im Prinzip wird hierbei reines, 99.99 proz. Metall kalt verformt und unterhalb der $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -Umwandlungstemperatur (13,2°) der Rekristallisation überlassen. Z. B. setzt man einen von Trockenis umgebenen Sn-Zylinder (ca. 6 mm Durchmesser und Höhe) einem Druck von 4 t aus und bewahrt ihn anschließend in einem mit festem CO₂ gekühlten Gefäß auf, wobei innerhalb 12–24 h praktisch vollständige Umwandlung in die graue Modifikation eintritt. Die Umwandlungsgeschwindigkeit nimmt mit der Reinheit des Zinns zu. (Nature [London] 169, 621 [1952]). — Ma.

Perfluor-butylacton (I) entsteht bei der thermischen Zersetzung des Silber-hexafluoroglutarats bei 120° unter absolutem Feuchtigkeitsausschluß in etwa 50 % Ausbeute. Es ist eine wasserklare Flüssigkeit, $K_p 18^\circ$, $F_p -59^\circ$, $d_{42}^{22} 1,6889$. Dieser neue sehr reaktionstüchtige Lacton-Typ reagiert, wie *M. Hauptschein*, *Ch. S. Stokes* und *A. V. Grosse* mitteilen, mit Wasser, Alkohol, Ammoniak, Jodwasserstoff und Äthylmercaptan zu Perfluorbernsteinsäure, bzw. ihrem Äthylester, Amid, gemischem Fluorid-Jodid und dibasischem Thiol nach folgender allgemeiner Formel



Die Verbindung Diäthyl-dithio-tetrafluoro-bernsteinsäure (IV) Kp 108°, Fp 10°, n_D¹⁸ 1,4519 ist der erste Thioester einer fluorierten zweibasischen Säure. Die thermische Spaltung des Silbersalzes der Perfluor-adipinsäure gibt nicht das Valerolacton, sondern ganz normal das entsprechende Dijodid, Kp 150°. — J. Amer. Chem. Soc. 74, 1947 [1952]. — J. (539)