

kristalle (transkristalline Zonen). Dieser Effekt ist abhängig von der Abkühlgeschwindigkeit: bei 0,47 % Zr ergab sich bei 14,7 °C/sec feinkörniges Gefüge, bei 0,075 °C/sec im Blockoberteil grobes, im Blockunterteil feines Gefüge. Mit der langsamen Abkühlung war eine Zr-Seigerung verbunden (oben niedriger, unten hoher Zr-Gehalt).

Ähnliche Effekte treten auch bei Aluminium mit geringen Gehalten an Ti, W, Nb, Cr, Mo auf. Die binären Systeme zeigen an der Al-Seite ein Peritektikum sowie eine steil ansteigende Liquiduskurve für die Ausscheidung der auf Al folgenden intermetallischen Verbindung. Daraus wird auf eine nur langsam erfolgende Auflösung der intermetallischen Verbindung beim Schmelzen geschlossen. Das hat einen Einfluß auf die Verteilung der intermetallischen Verbindung, die bei der Kristallisation als Keim wirkt. Auf der Oberfläche der Kristalle der intermetallischen Verbindung läuft die peritektische Umwandlung ab, die den Kristallisationsansatz für die α -Mischkristalle liefert.

Durch die peritektische Umwandlung tritt also eine Erleichterung der Keimbildung für die Mischkristalle ein. Das Gefügebild wird dann beeinflusst durch die Verteilung der intermetallischen Verbindung und durch die Temperaturverhältnisse während der Erstarrung.

J. CIBULKA, Prag: Die Erzeugung von Blei-Konzentraten aus den Rückständen der Zink-Laugung durch Flotation.

Es wurde über ein Verfahren zur Verarbeitung von Rückständen der hydrometallurgischen Zink-Gewinnung berichtet, die einen relativ geringen Zink-Gehalt, jedoch noch einen relativ hohen Blei-Gehalt aufweisen. Für die vorausgehende Zink-Gewinnung wurden die Cu-Zn-Pb-Fe-Konzentrate oxydierend geröstet und sauer gelaugt, anschließend wurden die Laugenrückstände sulfatisierend geröstet und ebenfalls sauer gelaugt. In den Rückständen der zweiten Laugung liegt Blei als Bleisulfat vor. Nach einer Sulfidierung wird mit Kaliumäthylxanthogenat floriert. Die Adsorptions-Isothermen wurden an einem Gemisch von Pyrit und Bleiglanz mit ^{35}S -markiertem Kaliumxanthogenat ermittelt. Die Kaliumxanthogenat-Adsorption ist am Bleiglanz zunächst wesentlich höher als am sulfatisierten Produkt, doch steigt mit zunehmender Xanthogenat-Konzentration die Adsorption am Bleisulfat beträchtlich an, während die Adsorption am Bleiglanz einem konstanten Endwert zustrebt und an den übrigen festen Stoffen weiterhin gering bleibt. Entsprechend verhält sich auch das Ausbringen der betreffenden Produkte. Damit ist eine Flotation des sulfatisierten Produktes neben Bleiglanz und eine Abtrennung vom Fe_2O_3 auch unter Betriebsbedingungen möglich.

A. LANGE und J. BARTHEL, Freiberg: Neue Erkenntnisse beim Schmelzen und Verflüchtigen in der Schwebel.

Die Eignung des Schmelzens und Verflüchtigens in der Schwebel für die Verarbeitung bituminöser, unreiner Kupferkonzentrate und Feinerze aus dem mitteldeutschen Raum wurde untersucht. Als Kupferkonzentrate dienten Flotationskonzentrate mit 5 %, teilweise auch Schieferkläre mit 1,2 % Cu. Die halbertechnische Versuchsanlage arbeitete mit einer Tagesleistung von 7 t Konzentrat. Das Feststoff-Gas-Luft-Gemisch wurde mit einer Geschwindigkeit von 140–180 m/sec eingebracht, wobei die flüchtigen Metalle schlagartig verflüchtigt werden. Der anfallende Stein weist einen Kupfergehalt von etwa 40 % auf. Aus den Filteroxyden lassen sich bei Verwendung von Flotationskonzentraten Zink und Blei mit einer Ausbeute von 24 bzw. 12 % gewinnen, was mit zunehmender Durchsatzleistung noch verbessert werden kann. Ein wesentlicher Unterschied zur bisherigen Schachtofenpraxis besteht

darin, daß sich die Nebenmetalle, wie Nickel, Kobalt, insbesondere aber Molybdän und Vanadin, günstiger ausbringen lassen. Der anfallende Stein enthält 0,6 bis 0,9 % Nickel und 0,1 % Kobalt. Molybdän, das mit etwa 600 g/t im Konzentrat vorliegt, wird beim Schwebelverfahren zu 80–90 % verflüchtigt. Aus den Filteroxyden können bei schwefelsaurer Laugung bis zu 95 % des darin enthaltenen Molybdäns gewonnen werden. Vanadin geht vorwiegend in die Schlacke und kann durch elektrothermische Nachbehandlung in die Eisensau überführt werden. Auf Grund des jetzigen Aufkommens an Flotationskonzentraten und Feinerzen könnte der Bau von Öfen bis zu 1000 t/24 h erwogen werden.

S. ZIEGENBALG und E. SCHEFFLER, Freiberg: Über die Anwendung von Ionenaustauschern zur Abtrennung von Indium aus technischen Lösungen.

Indium reichert sich bei der Verarbeitung von Zinkerzen in Zwischenprodukten, z. B. in Flugstäuben an, aus denen es mit Mineralsäuren herausgelöst werden kann. Bei Verwendung von Salzsäure entstehen stark chloridhaltige Lösungen, in denen das Indium, aber auch die meisten anderen Metalle, als anionische Chlorokomplexe vorliegen. Das Adsorptionsverhalten der Komponenten an den stark basischen Anionenaustauschern Wofatit SBW und Wofatit L 150 wurde untersucht. Die austauschaktive Gruppe des Wofatit SBW ist eine quartäre Ammonium-Gruppe, die des Wofatit L 150 eine Imino-Gruppe. Am Wofatit SBW wird Indium praktisch nicht gebunden, sehr stark dagegen am Wofatit L 150. Da die meisten übrigen Metalle am Wofatit SBW sehr stark adsorbiert werden, gelingt mit Hilfe dieses Harzes in der ersten Trennstufe eine weitgehende Trennung des Indiums von Zink, Cadmium, Zinn, Antimon und Wismut. In der zweiten Trennstufe, am Wofatit L 150, wird das Indium durch selektive Adsorption und Elution von Blei und Arsen getrennt. Die technische Anwendung erscheint rentabel.

W. HOFMANN, Braunschweig: Neue Beobachtungen über die Wirkung von Wasserstoff bei der Verarbeitung von Stahl.

Eine Wasserstoff-Aufnahme beim Lichtbogenschweißen tritt besonders dann ein, wenn Elektroden mit kalkbasischer Umhüllung in feuchter Luft gelagert werden. Bei Lichtbogentemperatur erfolgt Dissoziation des Wassers und Wasserstoff-Aufnahme durch das Metall. Mit sinkender Temperatur tritt der Wasserstoff aus der metallischen Lösung in vorhandene Hohlräume ein, bis sich der Gleichgewichtsdruck in den Poren eingestellt hat. Es konnten quantitative Zusammenhänge zwischen Ausgangskonzentration des Wasserstoffs, Temperatur, Porendurchmesser und dem sich einstellenden Wasserstoff-Druck in den Poren in Abhängigkeit von der Zeit gefunden werden. Weiterhin konnte die Wasserstoff-Effusion und damit der Wasserstoff-Effusionskoeffizient berechnet werden. Um die Frage zu klären, welcher Wasserstoff-Druck in den Poren notwendig ist, um die beim Recken hochwasserstoffhaltiger Stähle entstehenden irreversiblen Schäden, wie Fischaugenbildung, Erniedrigung der Dauerfestigkeit, zu erzeugen, wurden Zerreißeversuche bei gleichzeitiger äußerer Einwirkung molekularer Wasserstoffs vorgenommen und die Sprödebruchneigung in Abhängigkeit von der Zerreißgeschwindigkeit untersucht. Die bisher vielfach vertretene „Sprengwirkungs“-Hypothese läßt sich nicht aufrecht erhalten. Zur Deutung wurde unter Berücksichtigung der Suhrmannschen Arbeiten über die Chemisorption von Wasserstoff an Nickel-Filmen eine Arbeitshypothese aufgestellt, wonach die Ursache im wesentlichen auf eine aktivierte Adsorption des Wasserstoffs und das Eindringen von Elektronen und Protonen in das Metallgitter zurückgeführt wird. [VB 488]

Deutsche Glastechnische Gesellschaft

16.–18. Mai 1961 in Konstanz

Aus den Vorträgen:

H. TOBER, Augsburg: Über das Rotbeizen von Gläsern mit Silber-Verbindungen.

Durch Variation der Zusammensetzung eines handelsüblichen antimon-haltigen Bleiborosilikat-Glases wurde untersucht, welchen Einfluß die Komponenten auf die Farbe des gebeizten Glases haben. Mit steigendem Tonerdegehalt änderte sich die Farbe über Rot nach Blau und Violett. Es wurde weiter festgestellt, daß die rote Farbe nur bei der Bildung von Silbersulfat auftritt. Erklärt wird dies durch die Entstehung von Silberkristallen infolge eines Kationen-Austausches an der Grenzfläche. Die Größe der kompakten Silberteilchen ist für die Intensivität der Farbe verantwortlich (ihre Existenz wurde von E. Wiegel, Braunschweig, in Frage gestellt).

D. BLANCK, Braunschweig: Ultraschallbearbeitung von Glas.

Ein mit Ultraschallfrequenz schwingendes Werkzeug gibt seine Impulse über ein Läppmittel an das Werkstück ab. Die Bearbeitungsart kann deshalb als „Stoßläppen“ bezeichnet werden. Wird die Läppmittelsuspension durch das hohle Werkzeug stetig von der Bearbeitungsfläche abgesaugt, zeigen die Versuchsergebnisse nicht mehr unzulängliche Streuungen, wie sie bisher bei ähnlichen Versuchen auftraten. Die theoretische Analyse des Stoßimpulses zeigt seinen wesentlichen Einfluß auf den Abtraggang. Da bei kleiner Amplitude des Werkzeuges die Läppkörner nicht mehr ungehindert unter die Werkzeugstirnseite eindringen können, tritt neben dem Einfluß des Stoßimpulses noch ein sog. „Korngrößeneffekt“. Versuche bestätigen eine aus diesen Erkenntnissen abgeleitete Formel.

R. GÜNTHER, Karlsruhe: *Die Entwicklung der Glasschmelzwannenöfen.*

In den letzten Jahren brachten Neuerungen beim Bau und Betrieb der Glasschmelzöfen trotz erhöhtem Durchsatz und verlängerter Ofenreise einen verringerten Wärmeverbrauch. Besonders die Auskleidung der Wannenräume mit Corhart-Steinen erlaubt ohne größere Wärmeverluste höhere Temperaturen im Ofen und ergibt daher bessere spezifische Schmelzleistungen. Hochgezogene Kammern vermindern den Wärmeverlust und die Neukonstruktion der Luftzuführung erlaubt eine bessere Ausgitterung. Die Glasströmung wird durch den Einbau von Absperrungen vor dem Durchlaß zur Arbeitswanne beeinflusst. Eine Temperaturerhöhung der Schmelze am Wannenboden (z. B. bei Grünglasschmelzen) kann durch Einblasen von Gas bewirkt werden, evtl. auch durch elektrische Zusatzheizungen. Da es schwierig ist, kleine Schmelzöfen mit Regenerativfeuerung zu bauen, erhält der „Unit Meller“ hier seine Bedeutung. Die verbesserte Meß- und Regeltechnik schließlich steuert auch noch einen nicht unwesentlichen Anteil zur Weiterentwicklung der Glasschmelzwannen bei.

W. LIEHN, Coswig (Bez. Dresden): *Erfahrungen mit einer neuartigen Rekuperativwanne.*

Die Verbesserungen, die durch die Doppelgewölbewanne, den Unit-Melter und die Uniflow-Wanne erzielt worden sind, wurden bei der Neukonstruktion berücksichtigt. Die Herdfläche der Versuchswanne in Coswig beträgt 10,5 m²; die Schmelze ist Normalglas. Die Wanne arbeitet mit zwei Rekuperatoren und wird mit Generatorgas beheizt. Der spezifische Wärmeverbrauch liegt im Falle der isolierten Wanne bei 2235 kcal/kg. Eine Messung der Wandtemperaturen zeigte deutlich die Temperaturerhöhung an den Dehnungsfugen. Nach einer Ofenreise von 1,5 Jahren war an der Auskleidung kein wesentlicher Verschleiß zu bemerken.

W. A. WEYL, Pennsylvania State University (USA): *Eine atomistische Deutung der Phasenrelationen in Alkali-Silicat-Systemen* (vorgetr. von E. Deeg, Mainz).

Bei seinen Deutungsversuchen des Schmelzvorganges und der Glasbildung von Alkalisilicaten geht Weyl von drei Flüssigkeitsmodellen aus: 1. Bernal (Flüssigkeit mit großen zusammenhängenden Bezirken, wenige „Fehlstellen“ (Unterbrechungen) – geschmolzener Cristobalit, Albit), 2. Frenkel (Flüssigkeit mit sehr vielen „Fehlstellen“ und kleinen zusammenhängenden Bezirken, clusters, Alkalihalogenide) und 3. Stewart (Flüssigkeit mit orientierbaren Struktureinheiten, z. B. Kettenmoleküle, Selen, geschmolzenes B₂O₃), die als Eckpunkte eines Dreieckdiagramms aufgetragen werden. In dieses Diagramm lassen sich alle Silicat-Schmelzen einordnen. Die Unterschiede sind gegeben durch die mittlere Zeitdauer, während der eine Bindung (z. B. für den Fließvorgang) geöffnet ist; sie ist sehr kurz beim Bernal-Typ, nur in einer Richtung kurz beim Stewart-Typ, und am längsten beim Frenkel-Typ. Während z. B. Borsäure zum Stewart-Typ gehört, hat man die Alkaliborate in Richtung zum Bernal-Typ einzuordnen. (Das Kurzreferat war für eine Diskussion nicht ausreichend und so versuchte A. Dietzel durch weitere Modellbetrachtungen die Weylschen Gedankengänge näher zu bringen).

M. COENEN, Würzburg: *Dichte von Borsäure-Tonerde-Kieselsäure-Schmelzen bei hohen Temperaturen.*

Es wurde das spezif. Volumen von Gläsern zwischen Zimmertemperatur und 1400 °C gemessen. Ausgehend vom Natrium-Dilicat wurden schrittweise das Na₂O durch B₂O₃ und das SiO₂ durch Al₂O₃ ersetzt. Neben einer Anomalie bei konst. Temperatur als Funktion der Glaszusammensetzung – wie sie nach A. A. Appen („Alumobor-Anomalie“) zu erwarten war – zeigte sich auch eine solche bei konstanter Zusammensetzung als Funktion der

Temperatur. Letztere war je nach Glaszusammensetzung durch ein mehr oder weniger stark ausgeprägtes Maximum gekennzeichnet. Beide Anomalien wurden durch Koordinationswechsel des Al- bzw. B-Ions erklärt. Die Erscheinungen sind für die Auflösung von feuerfesten Steinen durch die Glasschmelze und für die mechanischen Eigenschaften der Gläser wichtig.

C. KRÖGER und J. STRATMANN, Aachen: *Dampf- und Zersetzungsdrucke von einigen an der Glasschmelze beteiligten Alkali-Verbindungen* (vorgetr. von C. Kröger).

Eine Reihe von Verbindungen verdampfen aus dem Gemenge in die Ofenatmosphäre und führen an kälteren Teilen des Ofens zu Korrosionserscheinungen. Zur Klärung dieser Vorgänge wurden Dampf- und Zersetzungsdrucke von Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Kalium- und Natriumsulfat, Natriumoxyd, Boroxyd, Natrium- und Kaliumborat und einem äquimolaren Gemisch der beiden Natrium-Calcium-Metalisilicate bestimmt. Es ergab sich, daß bei Glasschmelzprozessen die Zersetzung der Sulfate und Carbonate so rasch verläuft, daß um 900 °C eine direkte Verflüchtigung nicht möglich ist. Es kondensiert Alkali früher als Sulfat (erst ab 1100 °C) aus. Zu berücksichtigen ist die katalytische Wirkung von adsorbiertem Wasserdampf. Frühere Angaben von Verdampfungsdrucken (Eyber) konnten richtig gestellt und ergänzt werden.

Aus der Aussprache: A. Dietzel: Der Zersetzungsdruck von Sulfat deckt sich mit Ergebnissen von R. Brückner. Steinhoff: Wir fanden 96 % Alkalisulfat in Kammergitterungen, ohne daß Natriumsulfat im Gemenge war; dieses muß somit über die Schmelze unter 700 °C entstanden (Ölfeuerung) sein. Vortr.: weist darauf hin, daß Öl Schwefel enthält.

H. J. OEL, Würzburg: *Das Zähigkeitsverhalten von Gläsern im Einfrierbereich.*

An technischen Gläsern wurden Zähigkeitsmessungen unter konstanter Spannung im Bereich von 10⁹ bis 10¹⁴ Poise vorgenommen. Das Meßverfahren, bei dem sich mit abnehmendem Probenquerschnitt der Zug entsprechend verringert, wurde beschrieben. Während der Verformung wurde eine Erhöhung der Zähigkeit beobachtet, wobei die Größe des Effektes sowohl von der chemischen Zusammensetzung der Gläser als auch der Belastung und Vorbehandlung der Proben abhängig war. Nach Einstellen eines von der Belastung unabhängigen Endwertes der Zähigkeit verhalten sich die Gläser wie Newtonsche Flüssigkeiten; im Gebiet des zeitabhängigen Anstieges wird es sich hingegen um Einstellung von größeren Aggregaten (Schwärmen, Clusters) handeln. Oberhalb der Einfriertemperatur hängen somit die Eigenschaften eines Glases nicht nur vom Druck und der Temperatur ab, wie bisher angenommen.

Aus der Aussprache: Lindig: Gealtertes Glas verhält sich anders als frisches, wobei durch eine veränderte Oberfläche das Glas in eine andere Klasse übergehen kann. Vortr.: Zu einer bestimmten Temperatur und Spannung stellt sich eine bestimmte Struktur ein, nur im Endzustand liegt gleiche Zähigkeit vor.

K. H. KARSCH, Aachen: *Untersuchungen über den Einfrierbereich des Glases.*

An Alkaliborat- und Alkalisilicat-Gläsern mit unterschiedlicher Vorgeschichte wurden Ausdehnungs- und Enthalpie-Temperaturkurven bei steigender und sinkender Temperatur aufgenommen und zusätzlich, um die Bewegungsvorgänge im Glas zu ermitteln, der Verlauf der letzteren mit Hilfe der dynamischen Differenzkalorimetrie untersucht. Es ergab sich, daß bei der Ausdehnung nicht allein thermische Vorgänge, sondern auch Fließvorgänge eine Rolle spielen, wobei Bewegungen im atomaren Bereich wie auch solche von molekularen Gruppen vorkommen. Da man bei gleichen Gläsern zu verschiedenen Werten für die untere Grenze des Einfrierbereiches kommen kann, ist der glasige Zustand nicht allein durch die Einfriertemperatur eindeutig bestimmt. [YB 481]

GDCh-Fachgruppe Wasserchemie

am 9. und 10. Mai 1961 in Würzburg

Aus den Vorträgen:

W. OHLE, Plön/Holstein: *Sinkstoffe und Sedimente der Seen in Abhängigkeit von autochthonen und allochthonen Faktoren des Stoffhaushaltes.*

In schleswig-holsteinischen Seen wurde die Primärproduktion des Phytoplanktons in versenkten Flaschen nach Zugabe von ¹⁴C-Bicarbonat sowie im Klinostat gemessen (Ø 1,9 bis 4,4 g C/m²·Tag). Gleichzeitig wurden die Sinkstoffe mit Hilfe von Spezialgeräten in verschiedenen Tiefen bis hinab zu den Sedimenten aufgefangen und analysiert. Die Zusammensetzung der Sinkstoffe und Sedimente weist gegenüber den Planktonorganismen

charakteristische Unterschiede auf, vor allem hinsichtlich P, N, CaCO₃, SiO₂, Chlorophyll und Humuskomponenten. In den euproduktiven Gewässern erfolgt der stärkste Abbau organischer Stoffe, nämlich 92 bis 95 % des autochthon gebildeten organisch gebundenen Kohlenstoffs, in den mesoproduktiven Seen nur 80 % (eum. und mesodynamische Gewässer gemäß unterschiedlicher Ausnutzung der potentiellen Energie). Allochthone Tonsubstanzen stellen entscheidende Faktoren des Stoffhaushaltes infolge Adsorption, Einbettung und Fällung von gelösten Substanzen und Organismen in den Gewässern dar. Daraus ergeben sich wichtige regional-limnologische Schlußfolgerungen, vor allem beim Vergleich alpiner Seen mit denen des Flachlandes.