

zusammen: Bis zu einer Glasbelastung von 0,90 t/24 h/m<sup>2</sup> besteht ein ziemlich günstiges Verhältnis; bis zu 1,07 t/24 h/m<sup>2</sup> ist die Lebensdauer der Oefen kaum merklich kleiner; bei 1,30 t/24 h/m<sup>2</sup> ist diese dann um 25% und bei rd. 1,80 t um rd. 50% verringert.

Der Einfluß der Wärmebelastung auf den Kohlenverbrauch ist so groß, daß bis zu einem gewissen Grade die Unterschiede in Ofenbauart, Ofengröße und Gemengesatz verwischt werden. Es mag jedoch sein, daß es bei weichem Gemengesatz leichter ist, mit hoher Wärmebelastung zu arbeiten, weil man bei gleicher Flammentemperatur ein etwas größeres Wärmegefälle gegen das Schmelzbad erhält.

Auch der Unterschied zwischen Rekuperativ- und Regenerativwannen wird verwischt. Einzelne der ersteren fallen wohl ab, die meisten liegen jedoch auf der Durchschnittslinie, wenn auch besonders hohe Leistungen nicht festgestellt wurden. (Für Koksofengas- und Erdgasbeheizung mag dieses weniger fühlbar sein, besonders bei der heutigen verbesserten Rekuperatorbauweise.)

Die bei der vorliegenden Untersuchung benutzte geometrische Hilfskonstruktion gestattet es, Leistung, Brennstoffverbrauch und Wirkungsgrad der Siemens-Martin-Oefen in Abhängigkeit von der Wärmebelastung an die Glasschmelz-Wannenöfen anzuschließen.

## Studien über fehlerhafte Gläser. II\*).

Von Dr. phil., Dr.-Ing. e. h. Franz Hundeshagen.

(Mitteilung aus dem Institut für angewandte Chemie und Mikroskopie Dr. Hundeshagen u. Dr. Sieber, Stuttgart.)

### 7. Gläser mit einem störenden Gehalt an Phosphaten oder Arsenaten.

Phosphate und Arsenate bilden, wie bekannt, den trübenden Bestandteil vieler opalisierender Gläser, Milchgläser und opaker Emails, z. B. phosphorsaurer Kalk den des Beinglases, arsensaures Bleioxyd den des sog. französischen Schilderemails. Wenn auch in durchsichtigen Gläsern diese Stoffe in kleinen Mengen vorhanden sein können — in der Tat enthalten fast alle Pottaschen wenigstens Spuren von Phosphaten und verwenden viele Glashütten Zusätze von Arsenik als Läuterungs- und Entfärbungsmittel — so können doch reichlichere Mengen von Phosphaten in der Pottasche oder zu verschwenderische Zusätze von Arsenik, wenn es sich um Erzeugung klarer Gläser handelt, sehr nachteilig wirken.

Das Auftreten opalisierender Trübungen, besonders hinter den erhitzten Rändern von Arbeitsstücken, die bei komplizierterer Formgebung eines öfteren Anwärmens bedürfen — eine in manchen Glashütten noch immer zu bekämpfende Schwierigkeit — habe ich bisher stets auf eine Anwesenheit von Phosphaten oder Arsenaten im Glas zurückführen können, von denen erstere aus Unreinheiten der verwendeten Pottasche, letztere aus einem zu reichlichen Zusatz von Arsenik stammten, welcher (soweit nicht verflüchtigt) durch den im Gemenge enthaltenen Salpeter oxydiert und als Arsensäure vom Glasfluß aufgenommen wird. Phosphorsäure und Arsensäure sind zunächst wohl in Form der leichtschmelzenden Alkalisalze im glutflüssigen Glas gelöst, die sich dann erst, unter geeigneten Temperaturbedingungen, mit Calcium- und Bleisilikat umsetzen unter Bildung der die Glasmasse trübenden (meta-?) phosphorsaurer und arsensauren Kalk- und Bleioxyd-Verbindungen.

Beide Arten von Trübungen, die mit Vorliebe an kalk- und bleireichen Gläsern erscheinen,

bemerkenswerterweise durch Chloride im Glas sehr begünstigt (Analogon der Aussalzung), sind äußerlich kaum zu unterscheiden und bieten auch das gleiche mikroskopische Bild einer selbst bei stärkster Vergrößerung nicht auflösbaren, mehr oder weniger dichten Opaleszenz.

In allen beobachteten Fällen wurden die Phosphat-Trübungen durch Verwendung einer reineren Pottasche, die Arsenat-Trübungen durch Verminderung oder Weglassung des Arsenik-Zuschlages verhindert.

Mit dem letzteren wird leider (oder wurde doch vor nicht langer Zeit) von gewissen Glashütten ein wahrer Unfug getrieben, der besonders dann zu rügen ist, wenn es sich um Gläser für den Gebrauch des Chemikers handelt. So haben mir schon Gläser vorgelegen, die als chemisches Geräteglas bezeichnet waren, mit einem Gehalt von 1,65% Arsensäure (As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), während sich, nebenbei bemerkt, aus dem von der Hütte angegebenen Satz ein Gehalt von höchstens 0,3% Arsensäure berechnete! Infolge einer gleichzeitig zu hohen Alkalität und eines allzugerungen Kalk-Gehaltes (nur bei diesem war das Klarbleiben des Schmelzgutes möglich) zeigten diese Gläser eine große Zersetzlichkeit und gaben im Gebrauch neben Alkali erhebliche Mengen von arsen- und schwefelsauren Salzen sowie auch deutliche Spuren von Chloriden ab. Für gewöhnlich habe ich in „guten“ Gerätegläsern, wie auch s. Z. J. Marshall und Ch. S. Potts<sup>11)</sup>, nur wenige Zehntelprocente Arsensäure nachweisen können. (Vgl. letzten Satz von Abschnitt 2.)

8. Gläser mit Mißfärbungen infolge Mangels an oxydierenden Zusätzen oder unrichtiger Anwendung soge-

\*) Fortsetzung und Schluß; Teil I s. Glastechn. Ber., 8. Jg. 1930, H. 9, S. 530—539.

<sup>11)</sup> Amer. Chem. Journ. Bd. 10, S. 425.

nannter Entfärbungsmittel oder färbender Zusätze.

In Abschnitt 6 wurden schon die durch Sulfide und Polysulfide hervorgerufenen Glasfärbungen unerwünschter Art und ihre Ursachen behandelt.

Störende oxydische Färbungen hängen entweder mit einem zu hohen Eisengehalt der Mischungsbestandteile (namentlich des Sandes, des Kalkes, des Feldspats, der Mennige<sup>12)</sup> usw.), aber besonders auch mit einer Auflösung von Eisenverbindungen aus den Wandungen der Häfen und Wannen zusammen, oder mit schlecht gewähltem und berechnetem Zusatz von Entfärbungs- und Färbungsmitteln. Eisenfärbungen treten am stärksten unter dem Einfluß reduzierender Vorgänge auf, am wenigsten störend bei oxydierender Schmelze und Vermeidung reduzierender Einflüsse während weiterer Verarbeitung des Glases. Noch viel zu wenig wird in der Praxis die Tatsache beachtet, daß das Eisen das Glas im Zustande des Oxyduls außerordentlich viel stärker färbt<sup>13)</sup> als im Zustande des Oxydes, und zwar — bei höheren Gehalten — im ersteren Falle blaugrün bis grünblau, im zweiten Falle gelb bis braun, Unterschiede, die sich schon bei sehr schwachen Färbungen recht geltend machen. Soweit es erlaubt ist, Farbintensitäten bei verschiedenem Farbcharakter mit einander zu vergleichen, möchte ich auf Grund meiner Versuche das Stärkeverhältnis der (soweit möglich) reinen Oxydfärbung zu der (soweit möglich) reinen Oxydul-färbung — subjektiv — auf 1:7 bis 10 veranschlagen.

Der Glasmacher hat also, im Streben nach Farblosigkeit des Glases — abgesehen von der Wahl möglichst eisenfreier Rohstoffe und von möglichster Vermeidung eines Angriffes der Schmelzgefäße — danach zu streben, das Eisen in der Schmelze möglichst vollkommen im Oxydzustande zu erhalten. Es genügen hierzu in der Regel schon sehr mäßige Salpeterzusätze, die übrigens auch im Interesse der Schonung der Schmelzgefäße erwünscht sind! Er wird dann auch mit der geringsten Menge von Entfärbungsmitteln — wo solche überhaupt von Nöten — auskommen und in der Wahl derselben, bei sachgemäßer Beachtung der physikalischen und chemischen Voraussetzungen<sup>13)</sup>, auf keine besonderen Schwierigkeiten stoßen.

<sup>12)</sup> Bleimennige betr. vgl. E. Zimmer „Ueber Mennige zu Glasschmelzzwecken“: Die Glasindustrie 1928, Heft 3. Referat Glastechn. Ber., 6. Jg. 1928/29, H. 11, S. 654. — J. Sacher „Zur chemisch-analytischen Bewertung der Bleimennige“: Farbe und Lack 1928, Nr. 47, S. 547 (Ref. in diesem Hefte der Glastechn. Ber., S. 51). — F. Hundeshagen „Zur Bestimmung des Eisen-Gehaltes in Blei-Mennige für Kristallglas. Kritik der in der Technik üblichen Analysenverfahren“: Die Glasindustrie 1929, Heft 13/14. Glastechn. Ber., 7. Jg. 1929/30, Heft 9, S. 395; 1930, Heft 5, S. 296.

<sup>13)</sup> Vgl. G. Jaeckel „Das Entfärben des Glases“: Glastechn. Ber., 8. Jg. 1930, Heft 5, S. 257—265.

Was die Mißerfolge durch unrichtige Anwendung der Entfärbungsmittel anlangt, so wird es sich fast immer um die Unsicherheiten der Bekämpfung der Eisenfärbungen handeln, welche durch die oft noch mehr oder weniger vom Zufall bestimmte Oxydationsstufe des Eisens, wie auch durch die in ähnlicher Weise sehr von dieser in ihrer Wirkung abhängigen Entfärbungsmittel (beispielsweise Mangan-, Kupfer-, Nickel-, Kobalt-Oxyde) bedingt sind und nur durch eine planvoll durchgeführte zuverlässig oxydierende Schmelze umgangen werden können.

Auch die — schon von Faraday erforschte — Einwirkung des Sonnenlichtes auf die Farbtöne der, namentlich mit Mangan entfärbten (oder gefärbten), Gläser\*) wird vermutlich durch die Herstellung eines Sauerstoff-Gleichgewichtes auf dem Wege der durchgehenden Oxydation der färbenden und durch Komplementärwirkung oder chemisch entfärbenden Oxyde herabzumindern sein.

Von großer Bedeutung für die Vermeidung einer im Laufe der aufeinanderfolgenden Schmelzen in den Erzeugnissen anwachsenden Anreicherung färbender Oxyde (und Unreinheiten überhaupt) ist ferner die möglichst weitgehende Ausnutzung des jeweiligen Glasgutes auf Fertigware (mit andern Worten: Einschränkung des Scherben- und Arbeitsabfalles auf das unvermeidliche Maß, verbunden mit sorgfältiger Auslese und Reinigung des letzteren, namentlich der sogen. „Näbel“), zwecks Einhaltung eines (zugleich auch wirtschaftlich!) richtigen Verhältnisses zwischen „sukzessiven“ und „effektiven“ Schmelzen.

9. Gläser mit Knoten von unverglasten oder Schlieren von unvollständig gelösten Gemenge-Bestandteilen.

Eine regelrechte Schmelze, d. h. die Erzielung eines gleichmäßigen, reinen Glases, setzt einen gewissen Grad der Zerkleinerung und gute Durchmischung der z. T. schwerverglasbaren Bestandteile des Gemenges voraus†).

Befinden sich diese in gröberen Stücken im Gemenge oder ist die Durchmischung ungenügend, so können im ersteren Falle ungelöste Reste jener Stücke nach beendeter Schmelze zurückbleiben oder im zweiten Falle sich Anhäufungen einzelner Bestandteile bilden, welche der Verglasung hartnäckig widerstehen. Es finden sich dann im Glase vereinzelt gröbere Körner oder Gruppen verkitteter Körner, eingebettet in Knoten und Schlieren, deren Masse den Uebergang bildet zwischen jenen Einschlüssen und der eigentlichen Glassubstanz und häufig als Höcker

\*) Auf ähnlichen Ursachen beruht wohl die Beeinflussung der Farbe der Gläser durch Radiumstrahlen, nämlich, nicht, wie manchmal angenommen, auf einer gewöhnlichen Oxydation, sondern auf einem Austausch von Sauerstoff „in loco“ zwischen O-reicheren und O-ärmeren Oxyden.

†) Vgl. H. Jebesen-Marwedel, G. Oppermann, E. Zimpelman: „Gemenge-Bereitung“, Bericht Nr. 16 der Fachausschüsse der DGG, Frankfurt a. M. 1930 (mit ausführlichen Literaturangaben).

oder erhabener Streifen an der Oberfläche des Arbeitsstückes hervortritt. Vielfach ist die Verglasung der Körner und Körnergruppen auch soweit vorgeschritten, daß die Knoten und Schlieren keinen sichtbaren Kern mehr aufweisen.

Es ist in erster Linie die Kieselsäure, die zu solchen Fehlern Veranlassung geben kann, sei sie nun in Form von Sand oder in Form von künstlich zerkleinertem Gestein (Quarz als solchem oder als Bestandteil eines Urgesteines, wie Granit, Porphyr, Gneis usw.) dem Gemenge zugesetzt worden. Die durch sie gebildeten Knoten und Schlieren zeigen häufig im Inneren einen Rest ziemlich scharf begrenzter, veränderter Quarzsubstanz, die sich dann meist schon durch mikroskopische Prüfung als solche erkennen läßt. Der ursprüngliche Quarzkern ist nun in eine weiße, porzellanartige, von unzähligen Rissen durchsetzte, in der Uebergangszone zerklüftete prismatische und tafelförmige Kriställchen tragende Masse umgewandelt, in der die unverglaste Kieselsäure in Form des Tridymites vorzuliegen pflegt. In solchem Falle, aber auch dann, wenn ein unverglaster Rest als Einschluß nicht mehr sichtbar ist, läßt die chemische Analyse der Bildungen, angesichts des Befundes eines stark erhöhten  $\text{SiO}_2$ -Gehaltes, keinen Zweifel über Natur und Ursache des Fehlers.

Bei Gläsern, welche aus feldspatreichen Gesteinen oder unter Zusatz reinen Feldspates zum Gemenge erschmolzen wurden, begegnet man gelegentlich auch Einschlüssen von unverglastem Feldspat, der meist als solcher schon mikroskopisch erkannt werden kann und auch noch in stärker verglastem Zustande eine bedeutende Erhöhung des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehaltes der Knoten und Schlieren bedingt.

Die Feldspat-Einschlüsse, wie auch die später zu besprechenden Einschlüsse von feuerfester Masse, unterscheiden sich von den Kieselsäure-Einschlüssen meist schon äußerlich dadurch, daß sie von lebhaft reflektierenden sphärischen Sprüngen umkleidet sind, während von den aus Quarz hervorgegangenen Kernen einige kurze Radialrisse auszugehen pflegen, welche gegensätzlichen Erscheinungen darauf deuten, daß bei der Abkühlung des Glases erstere sich stärker, letztere sich schwächer zusammenzogen, als das sie umgebende reinere Glas<sup>14)</sup>.

<sup>14)</sup> Doch sind mir in Fehlschmelzen auch kiesel-säurereiche, anscheinend unter Tridymit-Bildung entglaste Knoten begegnet, welche — wie die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -reichen — durch sphärische Sprünge von der Umgebung getrennt waren, sich also bei der Erkaltung stärker zusammengezogen haben mußten, als das umgebende Glas. Sehr interessant ist das Studium solcher Einschlüsse im polarisierten Licht, wobei die positiven (Druck-) und die negativen (Zug)Spannungen, welche die verschiedenartigen Ribbildungen verursachen, sehr schön in die Erscheinung treten. Wenn auch der Uebergang von Quarz in Tridymit mit einer beträchtlichen Volumenvermehrung verknüpft ist (Dichte des Quarzes 2,65, des Tridymites 2,30), so vollzieht sich doch die Umwandlung im glutflüssigen Magma und kann bei Abkühlung der Schmelze einen Einfluß nur nach Maßgabe des Verhältnisses der Ausdehnungskoeffizienten des Einschlusses und des Glases ausüben.

Ein selteneres (und dem eigentlichen Betrieb wohl ziemlich fremdes) Vorkommnis sind Knoten von unverglastem Kalk. Sie können wohl noch einen Kern von pulverigem Aetzkalk enthalten, gehen aber meist ganz in eine weiße, rissige Fritte über, die in der Hauptsache aus sehr basischen, wohl den Olivin-Mineralien nahestehenden, aber auch, wie das Auftreten hexagonaler Täfelchen an der Grenze der Körner vermuten läßt, aus Tricalciumsilikat enthaltenden Calciumsilikaten besteht und durch große Zersetzlichkeit und hohen Kalkgehalt gekennzeichnet ist.

Ueber die bei Gläsern aus sulfathaltigen Gemengen vorkommenden Einschlüsse von unverglastem Sulfat (Galle) usw. wurde schon unter Absatz 5 berichtet.

Eine in gewissem Sinne hierher gehörende Erscheinung ist noch zu erwähnen, welche dann auftritt, wenn einem Gemenge zu reichlich Scherbenmaterial zugesetzt wurde, das von dem zu erschmelzenden Glas wesentlich verschieden und nicht genügend zerkleinert war. Es kann dann ein Glas entstehen, welches infolge unvollkommener Durchschmelzung und Vermischung des Scherbenglases und des neu entstehenden Glases schlierenartig gesonderte Streifen und Schichten verschiedener Gläser enthält, die besonders dann sichtbar werden, wenn die im Stück vereinigten Glasarten verschiedene Färbung oder ungleiches Lichtbrechungsvermögen besitzen, wodurch störende Abstufungen in der Färbung oder Zerrbilder erzeugt werden, oder wenn die Gläser verschiedene Flüssigkeitsgrade besitzen, was ein ungleiches Aufbauchen beim Blasen eines solchen Arbeitsstückes zur Folge hat, oder wenn sie sich beim Erstarren verschieden zusammenziehen, was die Bildung von Rissen und Sprüngen verursacht.

10. Gläser mit ungleichmäßiger Färbung, Mißfärbungen, Gasblasen usw.

Auf die teils durch Mängel der Mischung, teils auf unregelmäßige Oxydations- und Reduktionsvorgänge, teils auf falsche Anwendung der Entfärbungsmittel zurückzuführenden, ungleichmäßigen Färbungen und Mißfärbungen des Glases braucht hier nicht zurückgegriffen zu werden.

Ein Wort jedoch über die Gasblasen, die bei Gegenständen des täglichen Gebrauches mit Recht als Schönheitsfehler empfunden werden, bei physikalischen und chemischen Apparaten und Geräten aber — leider noch gar zu häufig — ungemein störend auftreten, sei es als runde, sei es als zu Kapillaren ausgespinnene Hohlgebilde, besonders an Stücken, die, wie Kolben, Becher, Trichter, Reagenzgläser, Erhitzen auszuhalten haben, oder gar, wie Röhren, vor dem Gebläse auszuarbeiten sind und dabei ein Aufblähen und Aufplatzen der Fehlstellen erfahren.

Ursachen der Gasentwicklung sind, wie bekannt, in der Hauptsache die Reaktionen, welche sich im Schmelzfluß abspielen: Wasserverdampfung, Abspaltung von Kohlendioxyd aus den

Karbonaten des Gemenges, von Kohlendioxyd, Kohlenoxyd und Schwefeldioxyd bei der Reduktion von Sulfaten durch kohlige Substanzen, Entweichen von Fluorsilicium aus fluorhaltigen, von Sauerstoff und Stickstoff aus salpeterhaltigen, von Sauerstoff aus Gemengen mit Superoxyden (Mennige, Braunstein). Unter normalen Schmelzbedingungen entweicht die Hauptmenge dieser Gase in angemessener Zeit, der letzte Rest während der Läuterung und des Kaltschürens. Bei unzureichender Läuterungshitze und -dauer jedoch behält das Glas — auch nach dem Abfeimen und Ausruhen — eine „gispige“ Beschaffenheit und gehen mehr oder weniger zahlreiche, umfangreichere oder feinere Blasen in das zu verarbeitende Glas über<sup>15)</sup>. Als wirksames Mittel zur Beschleunigung des Läuterungsprozesses wird bekanntermaßen immer noch gern das „Blasen“ des Schmelzflusses mit Arsenik (oder metallischem Arsen), in manchen Hütten auch noch mit der altbewährten Flammischen Kartoffel, angewandt. Auch das Durchrühren des Schmelzgutes mittels gepreßter Luft findet, meines Wissens, namentlich in Betrieben zur Erzeugung optischer Gläser, mit Erfolg Anwendung. Arsenik und Arsenmetall (auch Antimon) sollten als Läuterungsmittel nur in Stückform gebraucht werden, da sie so fast restlos verdampfen und nicht in schädlichen Mengen (vgl. Abschnitt 7) in das Glas übergehen. Beim metallischen Arsen (und Antimon) ist allerdings eine gewisse reduzierende Wirkung und demgemäß ungünstige Beeinflussung der Glasfarbe nicht ausgeschlossen<sup>16)</sup>. An die große Giftigkeit dieser Stoffe und die damit verbundenen Gefahren für die Betriebsangehörigen und die Umgebung der Fabrik darf bei dieser Gelegenheit erinnert werden.

11. Gläser mit Knoten aus feuerfester Masse oder mit Tropfen und Schlieren aus abgeschmolzener feuerfester Masse.

Unter normalen Verhältnissen löst sich die tonige Masse, aus der die feuerfesten Schmelzgefäße (Häfen, Wannen)<sup>17)</sup> und die Vorrich-

<sup>15)</sup> Ein subtiles Verfahren zur „Qualitativen und quantitativen Bestimmung des Gasinhaltes von Glasblasen“ beschreibt J. E n ß in Glastechn. Berichte, 7. Jg. 1929/30, Heft 9, S. 384—386.

<sup>16)</sup> Wie man einerseits anstrebt, durch die Läuterung das Glas blasenfrei zu bekommen, so wird andererseits der „gispige“, blasenreiche Zustand auch absichtlich herbeigeführt und durch Einrühren von Luft noch gesteigert; so zur Herstellung einer besonderen Art von „Alabasterglas“, das durch unzählige feinste Bläschen milchglasartig getrübt ist, oder von „Atlasglas“, in dem die Bläschen, zu feinsten parallelen Luftröhrchen ausgezogen, einen seidenartigen Glanz erzeugen. Das Alabasterglas jedenfalls von einer andern Herstellungsart, als das von S c h u b a r t (Dingl. polyt. Journ., Bd. 138, S. 319; T s c h e u s c h n e r, Glasfabrikation, 5. Aufl., S. 545) beschriebene böhmische Erzeugnis.

<sup>17)</sup> Neuerdings hat man auch mit dem Tonerde-Silikat Sillimanit als ausgezeichnetem Baustoff der Glasindustrie zu rechnen; vgl. W. F i t z: „P. B.-Sillimanit, ein hochfeuerfester Baustoff“, Glastechn. Ber., 7. Jg. 1929/30, H. 12, S. 576—581.

tungen zur Zurückhaltung der Unreinheiten des Glases (Tonkränze, Schiffchen usw.) bestehen, in der schmelzenden Glasmasse in kleinen Anteilen gleichmäßig und allmählich auf, ohne die Eigenschaften des Glases merklich zu beeinflussen. Die Menge der im ungestörten Betrieb vom Glase in Form von Tonerde-Silikat aufgenommenen Tonerde beträgt nach meinen Feststellungen bei sulfatfreien Gemengen nur etwa 0,1 bis 0,3% des Glases, bei sulfathaltigen Gemengen aber kann sie 1% übersteigen und ist umso größer, je mehr von dem zerstörenden Sulfat in der Mischung vorhanden war.

Unter besonderen ungünstigen Umständen können Streifen und Tropfen zäheren, tonsilikat-reicheren Glases dem zu verarbeitenden Glas sich zugesellen und zu störenden Schlieren, Rampen und Butzen Veranlassung geben, die auch abgelöste Bruchstückchen der feuerfesten Masse in geringerer oder größerer Anzahl einschließen. Dergleichen geschieht z. B., wenn infolge einer Stockung im Ausarbeiten des geschmolzenen Glasvorrates eine Ansammlung des spezifisch leichteren tongesättigten Glases stattgefunden hatte, ohne daß die unreine Oberfläche des Glases an der Entnahmestelle genügend abgeschöpft worden war, oder wenn Häfen oder Wanne nach zu lange fortgesetzter Inanspruchnahme und Abzehrung beginnen, sich unregelmäßig abzunutzen, oder wenn gar die Widerstandsfähigkeit des feuerfesten Baustoffes wegen ungünstiger Zusammensetzung oder unrichtiger Behandlung desselben von vornherein mangelhaft war.

Alle diese Bildungen sind durch einen (manchmal ganz bedeutend!) erhöhten Gehalt an Kieselsäure gekennzeichnet. Bruchstückchen feuerfester Masse („Steine“) sind häufig, wie schon im Abschnitt 8 bei Feldspat-Einschlüssen bemerkt, durch lebhaft reflektierende sphärische Sprünge von der sie umgebenden Glasmasse getrennt, so daß sie wie in das Glas eingebettete Silberkörner erscheinen. Durch die stärkere Zusammenziehung der tonerdereichen Masse beim Erstarren des Glases erklären sich auch die in den Schlieren und Rampen häufig auftretenden Risse, so etwa wenn ein einfacher Riß streng dem Rücken einer sich in schlanker Schraubelinie um eine Flasche legenden Schliere folgt, oder wenn sich in einer, nach Art einer Ueberfangschicht die Außenfläche eines Glaskörpers bedeckenden Haut schlierigen Glases eine Unzahl feiner Oberflächenrisse entwickelt<sup>18)</sup>.

Sehr ausgeprägt sind diese Schwinderscheinungen bei einer besonderen Art von Schlieren und Butzen, nämlich den alkalireichen „Tränen“, welche durch Abtropfen von den durch alkalischen Flugstaub oder verflüchtigte Alkalien oberflächlich verschlackten Gewölben und Hafenhauben

<sup>18)</sup> Ähnlich den „Millionenrissen“, deren Ursache E. J e n s c h in zu niedriger Temperatur des Kühlrofens sucht. Ztschr. für angew. Chemie 1899, S. 126.

bei unachtsamem Arbeiten Fehler hervorrufen können.

In denjenigen Schichten des äußerst zähen tongesättigten Glases, welche an die noch unverschlackten Teile der Bruchstückchen angrenzen, findet mehr oder weniger deutlich die Bildung mikroskopischer Kristallisationen von Tonerde-Silikaten, je nach Umständen von Sillimanit oder Feldspaten, statt. Sehr wichtig für den Widerstand der Werkstoffe gegen Verschlackung und Auflösung, vollzieht sich dieser Prozeß natürlich auch an der Grenzschicht zwischen dem Schmelzgut und den Wandungen der Schmelzgefäße und Einsätze. Eine Anreicherung solcher zur kristallinen Abscheidung neigender Tonerde-Silikate in den zuletzt zusammenlaufenden Resten ausgearbeiteter Häfen bietet manche interessante Erscheinung; so möchte ich feldspatartige Kristallisationen, die ich in Hafeneresten von Bleikristallglas beobachten konnte, einem Bleioxyd-Kali-Feldspat zuschreiben.

12. Gläser mit metallischen Verunreinigungen, die entweder als solche in das Glasgut gerieten, oder sich infolge reduzierender Wirkung der Feuergase oder anderer Einflüsse aus der Schmelze abschieden.

Ein nicht ganz seltenes Vorkommnis ist die Verunreinigung des Gemenges oder des Glasflusses durch hineingeratene Metallteile, insbesondere eiserne Schrauben, Nägel usw., meist wohl auf einer Fahrlässigkeit beruhend, mitunter aber auch auf eine böse Absicht zurückzuführen. Solche Fremdkörper bewirken nicht nur die Entstehung mißfarbener (meist grüner), von Gasbläschen durchsetzter, kometenschweifähnlicher Schlieren auf der Bahn des in der Schmelze zu Boden sinkenden, sich hier in Tropfen ansammelnden Metalles, sondern es ergeben sich als weitere Folge dieser Ansammlungen, durch Bildung leichtflüssiger Metallschlacken, örtliche Zerstörungen und selbst Durchbrüche an den Schmelzgefäßen.

Metallische Abscheidungen aus der Glaschmelze selbst kommen vor bei Bleikristallgläsern, wenn infolge eines Defektes der Hafenhaube reduzierende Gase über die Oberfläche des Schmelzgutes streichen, in welchem Falle Tropfen metallischen Bleies entstehen und zur Senkung kommen, oder bei kupferreichen Gläsern (Kupferrubin, Aventurin) im Falle fehlerhafter Schmelze, wobei Tropfen metallischen Kupfers oder einer Kupfer-Antimon-Legierung auftreten, oder bei mißlungenen Goldrubinschmelzen, die dann beim „Anlassen“ versagen, dafür aber das Gold am Boden des Hafens ehrlich wieder zur Ablieferung bringen. Ähnliches wird man wohl auch gelegentlich bei silberreichen Schmelzen beobachten.

In dem zu verarbeitenden Glas können solche Abscheidungen recht störende Fehler hervorrufen.

13. Gläser, welche durch reduzierende oder durch oxydierende Wir-

kungen während der Verarbeitung geschädigt sind<sup>19)</sup>.

Auch während der Verarbeitung des Glases können bei mangelnder Vorsicht reduzierende oder oxydierende Einflüsse unerwünschte Veränderungen hervorbringen. So werden unter der Wirkung einer reduzierenden Flamme (namentlich vor dem Gebläse) sulfathaltige Gläser durch Bildung von gelb oder braun färbenden Sulfiden, eisenoxydhaltige Gläser durch Ueberführung des Eisenoxyds in den Oxydul-Zustand verfärbt, auf bleihaltigen Gläsern Bleispiegel<sup>20)</sup> oder Graufärbungen durch Bleinebel, u. U. auch braune Trübungen durch Bleisulfid, auf grünen oder blauen mit Kupferoxyd gefärbten Gläsern Kupferspiegel oder rote Kupfernebel, u. U. auch braune Kupfersulfid-Färbungen, erzeugt. Im Gegensatz hierzu können ungewollte Oxydationswirkungen bei Sulfid-Gläsern Aufhellungen und selbst Verschwinden der Sulfidfärbungen, bei oxydulisch gefärbten Gläsern ganz allgemein Farbenänderungen, bei Kupferrubin durch Oxydation des kolloidal gelösten Kupfers grüne und blaue Farbwandelungen hervorgerufen werden.

Da beim Kupferrubin (auch Aventurin und Hämation), wie schon H. Maukler fand, der metallische Zustand des Kupfers das Vorhandensein des Eisens im Oxydulzustand notwendig voraussetzt, so ist die Oxydation des Kupfers mit einer Oxydation des Eisenoxyduls verknüpft.

Bei experimentaler Verfolgung dieser verschiedenen Reduktions- und Oxydations-Erscheinungen fällt es auf, bis zu welcher durchaus nicht geringen Tiefe die Diffusionswirkungen der reduzierenden und oxydierenden Gase in das, doch nur bis zu einem gewissen Grad erweichte, Glas einzudringen vermögen.

14. Gläser, welche durch Art, Höhe und Dauer der Erhitzung während der Verarbeitung gelitten haben.

<sup>19)</sup> Vgl. H. Jebesen-Marwedel: „Einflüsse des Ofens auf die Beschaffenheit des Glases in Wannen“ (und die dort angegebene Literatur), Bericht Nr. 17 der Fachausschüsse der DGG, Frankfurt a. M. 1930.

<sup>20)</sup> Absichtlich lassen sich auf Bleigläsern schöne Bleispiegel erzeugen — leider gelingt es bis jetzt nur in kleinerem Umfange — unter der Voraussetzung der völligen Sulfatfreiheit des Glases einerseits, der Abwesenheit von Schwefelverbindungen im reduzierenden Gase andererseits, sowie unter Beobachtung einer bestimmten Temperatur und Dauer der Einwirkung.

Unter oxydierenden Bedingungen ist natürlich die Abscheidung von Blei ausgeschlossen. Sogar ein beträchtlicher Gehalt des Gemenges an metallischem Blei braucht, unter der Voraussetzung, daß das Blei sich in feiner Verteilung vorfindet, und daß genügend Sauerstoff (in Form von Bleisuperoxyd der Mennige und von Salpeter) zur Verfügung steht, keinerlei Störungen im Schmelzprozeß hervorzurufen. So konnte ich in zu diesem Zweck angestellten Versuchen mit einem Kristallglasgemenge, das sich von einem gewöhnlichen nur durch einen Zusatz von 1 bis 2% feinverteilten Bleies zur Mennige unterschied, ein fehlerloses Kristallglas gewinnen. Hiernach scheint die Furcht vor kleinen Resten metallischen Bleies in der Mennige tatsächlich unbegründet zu sein!

„Glas“ ist ein mehr oder weniger verwickeltes System von (silikatischen oder von solchen und mannigfaltigen anderen) Stoffgruppen, die, im völlig geschmolzenen Zustande ohne chemische Individualisierung, gewissermaßen ineinander gelöst, zunächst rein nach Maßgabe des Massenwirkungsgesetzes ihre Affinitäten in unbestimmbarer Vielfältigkeit gegeneinander ausspielen, beim Uebergang der Schmelze aus der flüssigen in die halbflüssige und schließlich die starre Form zunächst in den kritischen Zustand eines labilen Gleichgewichts geraten, in welchem die Molekeln eben noch einer Individualisierung zu bestimmten chemischen Verbindungen widerstehen, sodann sich mehr und mehr dem stabilen Zustande nähern, in dem die Materie kristallographisch orientierte Gestalt gewinnt.

Lediglich eine Frage der Zusammensetzung der Schmelze, der Temperatur-Bedingungen (und der damit zusammenhängenden Viskositäts-Verhältnisse), sowie der Zeit ist es, in welchem Umfange sich die Umwandlung aus dem labilen, formlosen (glasig-amorphen) Zustande in den stabilen (kristallisierten) vollzieht, und in welcher Art und Mannigfaltigkeit die kristallinen Formen, deren Vorstufe kolloide Zwischenformen sein können, zur Ausbildung kommen.

Wenn unsere technischen Gläser, wie die Tiefenmagmata unseres Planeten, Jahrhunderte und Jahrtausende für die Erstarrung zur Verfügung hätten, würden sie wohl ausnahmslos bis auf den letzten Rest unter Erzeugung verschiedenartigster definierter und wohl auch mancher in der Mineralogie noch unbekannter Körper „holokristallin“ werden, mit anderen Worten: würde das stöchiometrische „Exempel glatt aufgehen“<sup>21)</sup>.

Erfahrung und Wissenschaft haben, obwohl manche Lösung noch nicht vollkommen ist, die Glastechnik in den Stand gesetzt, mit einiger Sicherheit die Bedingungen zu erfüllen, die zur Erzielung bestimmter Eigenschaften<sup>22)</sup> eines Glases erforderlich sind. Einmal handelt es sich darum, bei Erzeugnissen, deren Klarheit das Ziel ist, dem Glase auch unter den Einflüssen der Verarbeitung und Abkühlung den ungestörten Zustand der „unterkühlten Schmelze“ (Tammann) oder „Pseudolösung“ (Großmann) zu erhalten, was von vornherein eine

<sup>21)</sup> Wie weitgehend Gläser schon in geschichtlichen Zeiträumen lediglich durch den „Alterungsvorgang“ (also unter Ausschluß von Wärmeeinwirkungen) entglasen können, zeigt das Beispiel des „Glases von Nancy“: A. Lecrenier, „La vie interne des verres“, Chim. et Ind., Jg. 1924, S. 140. Umfangreiche Diffusions- und Umlagerungs-Vorgänge noch im längst erstarrten Glas! Vielleicht spielt hier aber doch die Mitwirkung von Wasser eine gewisse Rolle?

<sup>22)</sup> Wünsche, welche der Natur der Gläser nicht Rechnung tragen, werden sich niemals erfüllen lassen. Einem „Erfinder“, der ein Glas erfunden haben wollte, das schmiebar wie ein Metall und deshalb unzerbrechbar sei („eine Millionensache“!), und der nur noch wissen wollte, wie man es herzustellen habe, mußte durch entsprechende Belehrung eine schwere Enttäuschung bereitet werden.

sorgfältige Abstimmung des Verhältnisses der Komponenten im Sinne eines Minimums der Neigung zur Bildung von Kristallkeimen („Entglasung“) und ferner eine angemessene Wärmebehandlung und Beschleunigung der Verarbeitung des Glases zur Voraussetzung hat<sup>23)</sup>. Andererseits handelt es sich um Gläser, die gerade erst unter dem Einfluß der Wärmebehandlung (meist als „Anlassen“ bezeichnet) bei der Verarbeitung, dank der Sättigung der Schmelze mit bestimmten, zur Individualisierung drängenden Stoffen diejenigen Eigentümlichkeiten — beispielsweise opaleszente oder milchige Trübungen, Farben, Lüster, kristalline Effekte — entwickeln, die im Plane der Fabrikation liegen. Von den verschiedenartigen Erscheinungen und Störungen, die durch Abweichen von den optimalen Bedingungen hervorgerufen werden können, sei hier eine kleine Auswahl mitgeteilt.

Zunächst einige näher bearbeitete Fälle aus dem hochinteressanten Gebiet der Entglasung, das von jeher Gegenstand eingehender wissenschaftlicher Arbeiten gewesen ist und — nachdem noch Pelouze, entgegen Dumas, die Anschauung vertreten hatte, Entglasung sei nichts anderes als ein physikalischer Vorgang — in der Hand der eingangs genannten sowie neuerer Forscher, wie H. Jepsen-Marwedel (vgl. Fußnote 25), die Kenntnis der verschiedenartigsten Mineralien: Wollastonit, Pyroxen, Melilith, Feldspate, Aluminiumoxyd, Kieselsäure in verschiedenen Modifikationen, als Auslöser der Entglasung gebracht hat.

Erinnert sei hier an die Bestrebungen Reaumurs, Glas in ein porzellanartiges Erzeugnis umzuwandeln.

Wie bereits am Ende von Abschnitt 5 dargestellt, kann schon bei ganz gewöhnlichen und als normal geltenden Calcium-Gehalten eine starke Neigung des Glases zur Wollastonit-Entglasung durch einen Sulfat-Gehalt des Glases angeregt, wie ferner im Abschnitt 7 erwähnt, die Aussalzung trübender Bestandteile durch Chloride begünstigt werden. Höhere Kalk-Gehalte verursachen fast unfehlbar eine störende Neigung zur Abscheidung von Wollastonit. Sehr bemerkenswert ist hierbei die schon von Pelouze, Appert, R. Weber erkannte Tatsache, daß Tonerde innerhalb gewisser Grenzen im Stande ist, einer Entglasung entgegen zu wirken. Während z. B. Kalk-Natron-Gläser mit 14 bis 15% CaO sich schon an der Gefahrgrenze befinden, können Flaschengläser mit einem Gehalt von 17 bis 18% CaO bei gleichzeitigem Vorhandensein von 10 bis 12% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> noch ohne erhebliche Schwierigkeiten verarbeitet werden. Abgang der Ofenwärme und Verzögerung des Ausarbeitens führen indessen auch hier schon kristalline Abscheidungen (haupt-

<sup>23)</sup> Vgl. E. Zschimmer: „Aufgaben der Glas-theorie der Gegenwart“, Z. angew. Chemie, 43. Jg. 1930, S. 122 (Ref. Glastechn. Ber., 8. Jg. 1930, H. 1. S. 32).

sächlich Wollastonit) herbei, welche das Glasgut entwerten können. Meist handelt es sich dann in der Hauptsache um flach-prismatische Kriställchen von Wollastonit, neben denen, bei höherem Mg-Gehalt des Glases, auch Nadeln von Pyroxen erscheinen, die, soviel ich beobachten konnte, in der Regel durch eine pinselartige Auffaserung der Kristallenden und eine ausgesprochene Eisen-Färbung gekennzeichnet sind.

Nach vergeblichen Bemühungen früherer Forscher (u. a. Pelouze) hat wohl Max Gröger (1898) in dem Bemühen, den kristallisierten Teil chemisch zu erfassen, zuerst Erfolg gehabt, indem er an einem entglasten Flaschenglas (aus einem Wannnofen der Oesterr. Glashütten-Gesellschaft zu Aussig), dessen entglaste und nichtentglaste Massen er in der Gesamt-Zusammensetzung nicht wesentlich verschieden fand, den Nachweis erbrachte, daß die in dem entglasten Teil enthaltenen Kristalle aus dem Calcium-Monosilikat Wollastonit bestanden.

An einem ähnlichen Vorkommen aus einem süddeutschen Glashüttenwerk konnte ich nun auch das Verhältnis des kristallisierten Teiles zur amorphen Grundmasse und die chemische Zusammensetzung beider Teile genau ermitteln<sup>24)</sup>.

In einem außer Betrieb gesetzten Wannnofen für grünes Flaschenglas hatte sich ein sehr bedeutender (einen großen Bruchteil des Nutzinhalt der Glaswanne ausmachender) Glasrest infolge sehr langsamer (über Wochen sich erstreckender) Abkühlung unter den für eine weitgehende Entglasung günstigsten Bedingungen befunden und war dann in den verschiedenen Horizonten der Glasmasse in verschiedener Weise erstarrt. Zu oberst befand sich (ähnlich wie die Eiskruste auf einem gefrorenen Teich) eine etwa 4 cm dicke, lückenlose, auf der Oberseite vollkommen ebene, matte, unten gegen das grüne amorphe Glas sich scharf absetzende Schicht von zart grünlich-weißem, undurchsichtigem Glas; es besaß auf dem Querbruch einen matt seidenartigen Glanz, bedingt durch senkrecht zu den Begrenzungsflächen der Schicht verlaufende, also im ganzen parallele, außerordentlich feine, verzweigte Kristallfasern. Unter dieser Schicht anschließend, vielfach mit ihr verwachsen, folgten, regellos in die grüne amorphe Glasmasse eingebettet, teils zu knolligen Gruppen vereint, teils zu reinen Kugeln ausgebildet, zahlreiche grünlich-weiße Sphärolithe von Erbsengröße bis zu einem Durchmesser von 10, ja 15 cm, gleichfalls ungemein scharf gegen die amorphe Glasmasse absetzend, auf dem Querbruch sehr regelmäßig radial-faserig, sonst von gleicher Beschaffenheit wie die Deckschicht. Unter dieser Sphärolithenschicht kam eine lückenlos zu einer grob-faserigen, an-

scheinend zu einer stängelig-kristallinen (einem Tremolith nicht unähnlichen) Masse erstarrte Zone, deren strahlige Fasersysteme, wo sie sich ungehindert hatten entfalten können, eine Länge von nahezu 50 cm erreichten, bis sie mit anderen Fasersystemen zusammentrafen. Zu unterst, über der mit Granitsand abgedeckten Wannensohle, folgte abermals eine Zone von zart-sphärolithischem Glas, das sich jedoch von dem der eigentlichen Sphärolithenzone durch gestörtes Wachstum der höchstens 0,5 bis 1,0 cm messenden, dichtgedrängten Sphärolithe und das fast völlige Fehlen amorpher Glasreste unterschied und bei flüchtiger Betrachtung mehr den Eindruck eines grob-kristallinen granitischen Gesteines machte. Diese Probe stammte allerdings nicht aus der gleichen, sondern aus einer damals 12 Jahre zurückliegenden Fabrikationsperiode.

Während, wie die mikroskopische Prüfung ergab, bei den fein-sphärolithischen Formen die Kriställchen als feine, dichtgelagerte Prismen mit schräg ansetzenden, fiederartigen Seitenachsen in eine amorphe Mutterlauge eingebettet waren, ohne deren mechanischen Zusammenhang zu stören, war bei der stängelig-faserigen Form die amorphe Zwischenmasse in kantige Stäbchen (Basaltsäulen vergleichbar) von 0,1 bis 0,5 mm Durchmesser zerklüftet, zwischen denen die Kristalle in Form gerader, flacher, seidenglänzender, asbestähnlicher Fasern eingelagert erschienen, welche zweifellos die Ursache der sekundären Zerklüftung des amorphen Glasrestes sind.

Wurden kleine Splitter der entglasten Massen der Einwirkung mäßig starker Salzsäure unterworfen, dann mit Soda-Lösung behandelt, so wurde das kristallisierte Silikat leicht zersetzt und aufgelöst; es hinterblieb von den sphärolithischen Gebilden ein gitterartig durchbrochenes Gerüst amorphen Glases mit scharf umschriebenen feinen Hohlräumen in der Gestalt der verschwundenen Kriställchen; die Splitter der stängelig-faserigen Form hingegen verloren ihren Zusammenhalt und zerfielen in lose Haufen jener kantigen Stäbchen von amorphem Glas, welche dann an ihren schmalen Seitenflächen die Abdrücke der verschwundenen Kristallfasern als rinnenförmig vertiefte Längsstreifen zeigten.

Bei quantitativer Trennung der kristallisierten und der amorphen Glasteile ergaben sich die in Tafel 1 verzeichneten Zahlenwerte, welche die Mengenverhältnisse unter A nach Gewichts-, unter B nach Molekül-Prozenten zur Darstellung bringen (s. S. 42).

Es springt in die Augen, daß es sich in allen drei Fällen bei der kristallisierten Substanz um wesentlichen um Calcium-Monosilikat  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  mit einer geringen isomorphen Beimischung von Ferro-, Mangano- und Magnesium-Monosilikat und (besonders in der gestört-sphärolithischen Form) einem deutlichen (vielleicht aber teilweise auf einen unbeabsichtigten An-

<sup>24)</sup> F. Hundeshagen, „Kristallisierte Gläser“. Jahreshefte des Vereins für vaterländische Naturkunde, Stuttgart 1901, S. XCIV ff.

Tafel 1. Mengen und Zusammensetzungen der verschiedenen Glasarten bei einer Entglasung.

Gehalt an	Ganzes Glas	G l a s I				Ganzes Glas	G l a s II	
		Stängelig-faserige Form		Rein sphärolithische Form			Gestört sphärolithische Form	
		a Krist. Teil	b Amorph. Teil	a Krist. Teil	b Amorph. Teil		a Krist. Teil	b Amorph. Teil
	100 %	28,61 %	71,39 %	37,58 %	62,42 %	100 %	38,28 %	61,72 %
A. Gewichts-Prozente:								
SiO <sub>2</sub>	56,36	51,37	58,35	50,56	59,85	56,10	48,32	60,92
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,63	0,20	16,21	1,33	17,83	10,89	6,80	13,43
CaO	17,27	45,29	6,06	42,04	2,35	18,00	35,28	7,29
MgO	0,60	0,10	0,80	0,11	0,90	0,40	0,23	0,50
FeO	1,43	0,80	1,68	0,67	1,89	1,90	1,09	2,39
MnO	0,91	1,29	0,76	0,53	1,14	0,95	1,09	0,86
Na <sub>2</sub> O	8,79	0,81	11,98	4,18	11,57	7,26	6,27	7,88
K <sub>2</sub> O	3,01	0,14	4,16	0,58	4,47	4,50	0,92	6,72
B. Molekül-Prozente:								
SiO <sub>2</sub>	59,35	49,96	63,55	49,60	65,96	59,29	48,85	66,22
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,16	0,12	10,33	0,76	11,50	6,73	4,02	8,54
CaO	19,49	47,17	7,07	44,15	2,78	20,36	38,18	8,50
MgO	0,95	0,16	1,31	0,15	1,49	0,63	0,36	0,82
FeO	1,26	0,65	1,52	0,54	1,73	1,67	0,92	2,17
MnO	0,81	1,06	0,70	0,45	1,07	0,85	0,93	0,79
Na <sub>2</sub> O	8,96	0,79	12,62	3,96	12,32	7,43	6,13	8,29
K <sub>2</sub> O	2,02	0,08	2,90	0,39	3,14	3,04	0,61	4,66

griff der amorphen Glasteile durch die analytischen Operationen zurückzuführen) Gehalt an Tonerde und Alkalien handelt: zweifellos um Wollastonit<sup>25)</sup>. Auffallend ist, daß bei der

<sup>25)</sup> Herr Prof. Dr. A. Sauer (Techn. Hochschule Stuttgart) hatte — wie er auch in andern Fällen in dankenswerter Weise mir wissenschaftlichen Beistand geleistet hat — die Freundlichkeit, Dünnschliffe der fraglichen Gläser zu untersuchen, und konnte bestätigen, daß die Kristallisationen in allen drei Fällen aus Wollastonit, allerdings in verschiedenen Wachstumsformen, bestanden. — Angeregt durch das Studium der interessanten neueren Arbeiten von Dr. H. J e b s e n - M a r w e d e l: „Schmelzen und Formgebung des Glases“, Leipzig 1929, Bespr. Glastechn. Ber., 7. Jg. 1929/30, S. 311; „Kristalltrachten der technischen Kalk-Natron-Silikat-Entglasung und ihre Auslegung“, Sprechsaal, 62. Jg. 1929, Nr. 31—43, S. 715 ff., bzw. Sonderdruck, Coburg 1929 (Ref. Glastechn. Ber., 7. Jg. 1929/30, S. 464); (NB. besonders in dieser Schrift umfangreiche Literatur-Nachweise) sowie von Dr. H. J e b s e n - M a r w e d e l und Dr.-Ing. A. Becker: „Umwandlungsformen von Cristobalit zu Tridymit in technischer (Na<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub>-) Glasschmelze“, Sprechsaal 1930, Nr. 15, S. 268—270 (Ref. Glastechn. Ber., 8. Jg. 1930, H. 3, S. 163); aus dem Laborat. der Deutschen Libbey-Owens-Ges. für maschinelle Glasherstellung, A.-G., Gelsenkirchen-Rothhausen, habe ich durch nachträgliche Untersuchung festgestellt, daß die Kristalle in der stängelig-faserigen Form zweifellos echter Wollastonit ( $\beta$ -Wollastonit, dem natürlichen Mineral entsprechend) sind, daß jedoch in den eigentlichen Sphärolithen Pseudo-Wollastonit ( $\alpha$ -Wollastonit), anscheinend in inniger Verwachsung mit  $\beta$ -Wollastonit, vorliegt, Cristobalit aber, wie aus der vollkommen glasig-isotropen (nur geringe Spannungs-Interferenz zeigenden) Beschaffenheit der Glas-Mutterlauge zu schließen, in keiner seiner Formen vorhanden ist. Hingegen möchte ich jetzt vermuten, daß die in Absatz 5 unter „Sulfate“, S. 536, besprochenen Kristallbildungen teilweise als Cristobalit (in Kristall- und in Kristallit-Form) zu deuten sind, und daß das dort für die Mutterlauge angenommene Quarzsilikat mithin sich schon eines Teiles der überschüssigen SiO<sub>2</sub> entledigt hatte.

reinst entwickelten, stängelig-faserigen Form die Kristalle am Aufbau der entglasten Masse in wesentlich geringerem Betrage beteiligt sind als bei den sphärolithischen Formen. In allen Fällen aber ist mit der so bedeutenden Abscheidung von Calcium-Monosilikat aus dem ursprünglich etwa ein Bi-Silikat darstellenden Schmelzfluß ein Uebergang des nicht kristallisierten Glasrestes (der Mutterlauge) in ein Tri-Silikat verbunden<sup>26)</sup>, in dem dann Kieselsäure, Tonerde und Alkalien, auch Eisenoxydul und Magnesia, eine starke Anreicherung erfahren haben. Durch eine ergänzende Analyse konnte ich jedoch feststellen, daß eine Einwanderung von CaO-Molekülen aus der Umgebung durch Diffusion in die der Entglasung unterliegenden Bezirke nicht in nennenswertem Umfange stattgefunden haben kann. In Proben, welche in etwa 2 bis 5 mm Entfernung von der glatten Oberfläche der Geoden aus der (übrigens sehr fest mit dieser verbundenen) amorphen Glasmasse entnommen waren, wurden CaO-Gehalte gefunden, welche kaum merklich unter dem CaO-Gehalt des „ganzes“ Glases, nämlich bei 17,00 bis 17,13 gegen 17,27, lagen. Man kann deshalb in unserem Falle wohl annehmen, daß die der Kristallisation anheimgefallenen Zonen ihren Wollastonit aus dem eigenen CaO-Bestand gedeckt haben, der ja bei der so geringen Dicke der für die Diffusion während des Kristallwachstums in Betracht kommenden Schichten (bei der stängelig-faserigen Ausbildung rd. 0,1 bis 0,5 mm, bei der sphärolithischen Ausbildung nur wenige Hundertstel mm) so bequem zur Verfügung

<sup>26)</sup> Hierzu vgl. Teil I dieser Abhdlg., Glastechn. Ber., 8. Jg. 1930, H. 9, S. 537 rechts oben.

stand, daß eine „auswärtige Anleihe“ nicht von Nöten war. Es ist auch nicht recht einzusehen, wie bei Vorwegnahme von CaO aus den jeweils peripherisch angrenzenden Glasschichten ein Wachstum der Geoden bis zu der beobachteten Größe möglich gewesen wäre, wobei noch zu berücksichtigen ist, daß ja in dem Horizont der stängelig-faserigen Absonderungsform die Kristallisation die ganze Glasmasse gleichmäßig und lückenlos erfaßt hat<sup>27)</sup>. Das ungemein scharfe Absetzen der Sphärolithe gegen das umgebende Glas läßt einerseits auf eine große Homogenität des Glasflusses, andererseits auf eine sehr enge Grenze der Viskosität schließen, bei welcher eben noch eine Diffusion der Moleküle (eine Art „Lateralsekretion“) möglich war. Noch sei hier einer Erscheinung gedacht, die gerade an sphärolithischen und ähnlichen Bildungen zu beobachten ist (nicht nur solchen aus Glasschmelzen, sondern auch andern Schmelzen anorganischer oder organischer Natur, aus sich abkühlenden wässrigen oder organischen Lösungen, sowie auch an dem zu Eisblumen erstarrenden Wasser): der konzentrischen Anlage von Schichten, in denen sich ein periodisch-oszillierender Wechsel zwischen der jeweils älteren Zone und der jüngeren Zone mit entsprechend dem wachsenden Durchmesser und Umfang der Bildung durch Zweigbildung immer zahlreicher werdenden Kristallindividuen abspielt. In dieser Periodizität ist offenbar die bei jedem Kristallisationsimpuls frei werdende latente Wärme im Spiel, die in kleinen Zeiträumen Stockungen im Kristallisationsvollzug hervorruft, bis jeweils nach Wärmeausgleich die Kristallisation auf verbreiteter Basis individuenreicher neu einsetzt.

Sehr bedeutend fand ich den Unterschied der zum Wiederschmelzen der nicht entglasten und der entglasten Masse aufzuwendenden Hitze. Setzt man Stücke der beiden Glasmassen nebeneinander der Schmelzglut aus, so zeigt sich, daß die entglasten Teile noch als starre Körper stehen bleiben, wenn die glasigen längst schon erweicht und geschmolzen sind. Dies verschiedene Verhalten kann nur damit zusammenhängen, daß erstens die amorphe Mutterlauge der entglasten Masse infolge Uebergangs in eine wesentlich höhere Kieselungsstufe einen entsprechend höheren Erweichungs- und Schmelzpunkt angenommen hat, und daß zweitens zur Wiederherstellung des homogenen Silikatgemisches ein beträchtlicher Aufwand an Reaktionswärme erforderlich ist.

Die mit der Wollastonit-Entglasung verbundene Anreicherung von Alkalien in dem „Rest-

<sup>27)</sup> Allerdings teilt H. Jebsen-Marwedel („Kristalltrachten . . .“, S. 42—43) Beobachtungen mit, aus denen sich ein etwas größerer Unterschied zwischen den Sphärolithen und ihrer Umgebung und ein abweichendes hydrolytisches Verhalten der an die Sphärolithe angrenzenden Zone des „Restglases“ ergibt, woraus er folgert, daß die Kristallsubstanz nicht allein dem „restlichen Zwischenglas“, sondern auch, in Auswirkung einer beträchtlichen „Zehrkraft“ der Kristalle, der Umgebung entnommen ist.

glas“ verursacht, jedenfalls bei tonerdeärmeren Gläsern, eine stärkere Zersetzlichkeit und „Verwitterbarkeit“.

Dem Wollastonit und Pyroxen (Diopsid) entsprechende Kristallisationen, die mit einer Sättigung des Glases mit Baryt-, Zink-, Mangan- usw. -Silikat zusammenhängen, sind mir noch nicht begegnet, kommen aber sicher vor. Nach Großmann (s. u., Fußnote 29) liegt bei Alkali-Baryt-Gläsern die Entglasungsfähigkeit ungefähr in der Mitte zwischen derjenigen der Kalk- und der Blei-Gläser.

Vom Bleioxyd ist bekannt, daß es, je abschließlicher es im System der zweiwertigen Basen vertreten ist, eine um so höhere Widerstandsfähigkeit gegen Entglasung dem Glase erteilt. Die am Schluß von Abschnitt 11 erwähnte Entglasung eines unreinen Kristallglas-Hafenrestes kommt hier weniger in Betracht.

Eisenoxydul findet sich in Flaschengläsern, die zugleich (etwa infolge Verwendung eines dolomitischen Kalksteines als Schmelzmittel) einen höheren Magnesium-Gehalt aufweisen (s. o.), als färbende isomorphe Beimischung in den sich abscheidenden Pyroxen-Kriställchen vor. Eisenoxyd hingegen scheint, ähnlich der Tonerde, in gewissen Grenzen der Entglasung entgegenzuwirken. Selbst eine verhältnismäßig hohe Sättigung des Glases mit Tonerde (vgl. z. B. die Mutterlauge aus den oben besprochenen Wollastonit-Entglasungen!) führt im eigentlichen Glas nicht zu Kristallbildungen. Nur, wie schon im Abschnitt 11 ausgeführt, in der Nachbarschaft der Wändungen der Schmelzgefäße und in der Umgebung von tonerdereichen Fremdkörpern, wie Körnern von feuerfester Masse, können — schon von Appert und Henrivaux<sup>28)</sup> (1889) beschrieben — kristallisierte Tonerde-Silikate, wie Feldspate, Melilith, — neuerdings ist auch Sillimanit nachgewiesen worden — entstehen. Auch freies  $Al_2O_3$  soll als solches aus Gläsern kristallisieren können und ist seinerzeit von Schott zur Erklärung gewisser Glastrübungen, besonders der „tonerde-  
rauh“ Gläser, herangezogen worden.

Wichtig ist die aus der Erfahrung und aus systematischer Forschung sich ergebende Tatsache, daß von den Basen Natron und Kali die erstere in weit höherem Maße Entglasungsvorgänge ermöglicht als die letztere.

Was nun vor allen Dingen die Rolle der Kieselsäure bei den Entglasungen betrifft, so müssen wir unterscheiden zwischen Absonderungen von Quarz und solchen von Tridymit und Cristobalit. Die Kristallisation von Quarz aus Glas wurde wohl zuerst von Daubrée beobachtet, als er ein Kalk-Natron-Glas der Einwirkung von Wasser bei 400° C aussetzte, wobei er als Zersetzungsprodukte neben dem

<sup>28)</sup> L. Appert und J. Henrivaux, *comptes rendus de l'Académie des Sciences (Paris)*, 25. November 1889.

Quarz Wollastonit und Natriumsilikat erhielt. Eine spontane Abscheidung von Quarz kommt bei technischen Gläsern, auch bei hoher Kieselung, nicht in Frage; aus pyrochemischen Gründen kann es sich hier nur um die anderen Formen der Kieselsäure handeln. Geradezu überraschend sind die (zunächst theoretisch wichtigen) Befunde von Tabata<sup>29)</sup>, der sogar aus hochbasischen Schmelzen (beispielsweise vom Typus  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ ) durch geeignete Wärmebehandlung Quarz ( $\alpha$ - und  $\beta$ -Form) zur Kristallisation brachte, wobei übrigens besonders auf den Umstand hingewiesen sei, daß Quarz nur bei verhältnismäßig niederen Hitzegraden auftrat, bei höheren Temperaturen auch ( $\alpha$ -) Tridymit hinzukam<sup>30)</sup>. — Bezüglich der interessanten Erscheinungen und der besonderen Bedingungen der „sukzessiven“ und der „paragenetischen“ Abscheidung der Kieselsäure in Form des Cristobalits und dessen Rückverwandlung in Tridymit möchte ich mich damit begnügen, auf die eingehende Behandlung dieses Gegenstandes in den mit vorzüglichen Tafeln ausgestatteten obengenannten Arbeiten<sup>25)</sup> von H. Jebsen-Marwedel hinzuweisen.

Doch sei hier nochmals vermerkt der große Einfluß mechanischer Einwirkungen auf den Entglasungsvorgang (vgl. Großmanns Ritzstellen- und Bruchflächen-Entglasungen), sowie die Tatsache, daß nicht alle Entglasungen auf Kristallisation beruhen, wie z. B. das Jenaer Milchglas, das gewissermaßen eine Emulsion von Tröpfchen darstellt.

Von sonstigen Störungen, die — immerhin den Erscheinungen der Entglasung nicht fernstehend — bei der Verarbeitung der Gläser auftreten, wären zunächst zu erwähnen die eigentümlichen Intensitätsschwankungen bei der Wärmebehandlung der mit Fluoriden, namentlich Kryolith, erschmolzenen Opalgläser. Noch während der Verarbeitung findet ein starkes Abrauchen von Siliziumfluorid statt, dessen fortschreitende Entwicklung (infolge Zersetzung der trübenden Silikofluoride) die Ursache dafür ist, daß bei unregelmäßiger und zu lange fortgesetzter Anwärmung des Arbeitsstückes die Stellen stärkster und schwächster Opaleszenz von Ort zu Ort sich verschieben, und daß schließlich die Trübung in unerwünschter Weise mehr und mehr nachläßt. Experimentell läßt sich der Vorgang des „Ausbrennens“ des Kryolith-Opales in der Weise zur Anschauung bringen, daß man einen Kolben von normal getrübttem Opalglas

<sup>29)</sup> Vgl. V. Großmann: „Entglasungserscheinungen“. Glastechn. Ber., 7. Jg. 1929/30, H. 9, S. 369 bis 374.

<sup>30)</sup> Verblüffend ist hier besonders der, den gewöhnlichen chemischen Anschauungen zuwider, Befund, daß in solchen alkalischen Schmelzen überhaupt die Spaltung in freie Kieselsäure und Alkali möglich ist! Dies, als Tatsache hingenommen, würde zu der anarchistischen Folgerung führen, daß der Kieselungsgrad eines Glases bei der Frage der Abscheidung der  $\text{SiO}_2$  gänzlich bedeutungslos ist.

einseitig mit einer Stichflamme erhitzt: die unmittelbar von der Flamme getroffene Stelle verliert bald ihre Undurchsichtigkeit (auch endgültig), während sich in einiger Entfernung davon (im Bereich der für die Entwicklung der Trübung günstigsten Bedingungen) ringförmig eine Zone entwickelt, in welcher die Trübung sogar noch über den gewöhnlichen Grad hinausgeht.

Sodann noch einige Worte über das „Durchgehen“ der Rubin-Gläser\*).

Schon F. Knapp vertrat die Meinung, daß in den Rubin-Gläsern, vor der Entwicklung der spezifischen Farbe, das Metall, Gold oder Kupfer, als Atom im Glas gelöst sei, um dann, beim „Anlassen“, in den Zustand des Moleküles in kolloidal feiner Verteilung überzugehen, welcher letzterer von Zsigmondy auch als solcher erkannt und bestätigt wurde. Die „Zapfen“, welche zur Herstellung der als Ueberfangglas behandelten Rubin-Gläser dienen, wie auch die in der Masse gefärbten Rubin-Gläser, erscheinen unmittelbar ungefärbt oder zeigen doch nur, als erste Spuren des Ueberganges des gelösten Metalles in den kolloidalen Zustand, einen Hauch von Färbungen verschiedener Art, vornehmlich bläuliche Töne. Die Kunst des Glasbläsertes ist es nun, die für die Ausbildung eines schönen Rubins günstigsten Bedingungen der Wärmebehandlung einzuhalten, um ein „Durchgehen“ zu vermeiden. Das Auftreten dieses Fehlers gibt sich beim Goldrubin in der ersten Stufe in dem Uebergang des Rubin-Rotes in ein Rot von weniger feurigem, violetterem Ton kund, weiterhin in der Entstehung eines gelblichen Schleiers, einer „lehmigen“ oder „leberigen“ Trübung durch das in feinen Tröpfchen sich abscheidende Gold; ähnlich beim Kupfer-Rubin die Beeinträchtigung des feurigen, klaren Rot durch trübende Nebel des sich in feinen Tröpfchen abscheidenden Kupfers. (Dieser Zustand bildet gewissermaßen den Uebergang zu dem planmäßig erzeugten Kupfer-Aventurin und Hämatinon.) Gleichzeitig etwa auftretende Oxydationswirkungen geben Anlaß zu dem am Ende von Abschnitt 13 besprochenen Erscheinungen.

15 und 16. Gläser mit Mängeln, die auf den Kühlvorgang zurückzuführen sind, sowie Gläser mit — trotz normal verlaufener Kühlung — ausgeprägter Neigung zu spontanem Bruch oder zur Sprüngebildung.

Glas besitzt (wie viele echte Kolloide, beispielsweise Harze) die Eigenschaft, beim Uebergang aus dem geschmolzenen in den starren Zustand sich um so stärker zu verdichten, je langsamer die Abkühlung erfolgt. Welche bedeutenden Unterschiede in der Dichte der langsam und der rasch gekühlten Glasmassen bestehen, möge das Beispiel gewöhnlicher Hohlgläser erweisen, deren Dichte einer-

\*) Vgl. die zahlreichen Referate in den Glastechn. Ber., unter anderen im 8. Jg. 1930: H. 1, S. 33; H. 2, S. 87—88; H. 7, S. 408; H. 9, S. 545.

seits nach hüttenmäßiger Kühlung, andererseits nach „Abschrecken“ kleiner Proben des glutflüssigen Glases ermittelt wurde, wobei sich ergab, daß die Dichte des rasch gekühlten Glases um 0,4 bis 0,5% niedriger war, als diejenige des gut gekühlten. Ja, bei einem Flaschenglas, welches durch äußerst langsame Abkühlung großer Massen in einem außer Betrieb gesetzten Wannenofen (vgl. in Abschnitt 14 die Ausführungen über entglastes Wannenglas) Gelegenheit gehabt hatte, sich auf einen Höchstwert der Dichte (einen Mindestwert des Volumens) zusammenzuziehen, wurde an dem wiedergeschmolzenen und sehr schnell gekühlten Glase eine um reichlich 1% geringere Dichte festgestellt als an dem ursprünglichen Glase [dem amorph gebliebenen Teil, dessen Dichte, nebenbei bemerkt, nur wenig unter derjenigen des sphärolithisch kristallisierten Teiles lag: 2,620 gegen 2,622<sup>31)</sup>].

Ist bei einem aus der Schmelzglas sich abkühlenden Glaskörper die Oberflächenschicht schon fest geworden, so kann das Innere infolge des Wärmeschutzes der äußeren Schichten länger plastisch bleiben und hat währenddem das Bestreben, sich stärker zusammenzuziehen als die Oberflächenschichten, die es jedoch vermöge ihrer Unnachgiebigkeit an der Zusammenziehung hindern. Die Folge ist, daß nach Erstarrung des Ganzen die inneren Schichten in einen im radialen Sinne negativen Zustand der Spannung (Dehnung) geraten und das Glas durch ihre elastischen Zugkräfte in einen im tangentialen Sinne positiven Zustand der Spannung (Pressung) versetzen<sup>32)</sup>, und daß die Spannungsgegensätze (gewissermaßen „versteinerte Kräfte“) um so stärker sind, je verschiedener das Tempo der Abkühlung, je größer das Temperaturgefälle außen und innen ist. Bei den bekannten Glasstränen (die infolge der ungeheueren Druckverminderung im Inneren sogar Vakuolen entwickeln können) und den Bologneser Fläschchen bleibt (analog der Statik eines Gewölbes) ein labiler Gleichgewichtszustand der Kräfte solange erhalten, bis eine auch noch so geringe Zusammenhangsstörung der gespannten Masse eintritt.

In den Roherzeugnissen der Glastechnik führen die unausgeglichenen Spannungen, wie in den Schlacken, Laven, Harzgüssen, zum freiwilligen Bruch, wobei den außerordentlich großen Spannungen gegenüber die im allge-

meinen geringe Zugfestigkeit der Gläser, ihre begrenzte Elastizität und ihr verhältnismäßig großer Ausdehnungskoeffizient (im Gegensatz zu den Eigenschaften des Kieselglases) eine entscheidende Rolle spielt. Aufgabe der Kühltchnik ist es nun, die Erzeugnisse der Gefahr einer vorzeitigen Abkühlung (der Ausbildung eines Temperaturgefälles im Glaskörper selbst) zu entrücken und es dem Kühllofen oder -kanal in dem Zustand zuzuführen, in welchem es von der Formgebung her noch mit einem genügenden Wärmeverrat und einem gewissen Grad der Beweglichkeit der Teile gegeneinander ausgestattet ist (nach *Jebesen-Marwedels* anschaulicher Ausdrucksweise noch befähigt, „seine inneren Angelegenheiten zu ordnen“).

Schon vor und bei dieser Ueberführung können dem Glas empfindliche Fehler beigebracht werden, z. B. durch unrichtige Behandlung in der Formarbeit, bei der Herstellung des Preßglases, durch Abschrecken, Berührung mit kalten Werkzeugen, Einwirkung einseitigen Luftzuges usw. Manche dieser Wunden können während des Kühlvorganges bis zu einem gewissen Grade wieder ausheilen. Selbst größere Risse verschwinden manchmal bis auf Spuren in ihrem vernarbten Zuge zurückbleibender bandförmiger Schwärme winziger Luftbläschen; bleiben sie aber sichtbar, so bilden sie zum mindesten störende Schönheitsfehler, ohne indes bei spannungsfrei gewordenem Glas, selbst in größerer Zahl, eine Gefahr zu bedeuten, da sie meist nur ganz oberflächlich verlaufen und „verschmolzen“ sind. Andere Fehler aber, wie Runzeln und Wellen, bleiben auch nach der Kühlung fast unverändert bestehen.

Bei mangelhafter Kühlung können die im Glas verbliebenen Spannungen schon unter geringen mechanischen oder thermischen Einwirkungen zur Sprungebildung oder völligen Zertümmung Veranlassung geben. Sie sind besonders gefährlich, wo es sich um Flaschen, Kolben, Becher, Röhren usw. handelt, die einen höheren Druck oder Temperaturschwankungen oder eine weitere Verarbeitung auszuhalten haben.

Bekanntlich gibt es Vorrichtungen, die dazu geeignet sind, selbst an größeren Gegenständen die nach dem Kühlungsvorgang etwa zurückgebliebenen Spannungen, wie auch Ungleichheiten, Schlieren usw., in Gläsern auf optischem (polariskopischem) Wege bequem sichtbar zu machen. Ich nenne hier nur den optischen Spannungsprüfer von *Zschimmer*<sup>33)†)</sup>.

<sup>33)</sup> *E. Zschimmer*: „Die Glasindustrie in Jena“, Jena 1909, Verlag Eugen Diederichs. — Es sei hier auf die Arbeiten von *Rinne* und *Späte* (vgl. die Anm. d. Schriftl. unter †) über die Optik gespannter Gläser hingewiesen, sowie besonders auf die (vor etwa zwei Jahrzehnten erschienenen) schönen Tafeln von *Siedentopff* (Jena) mit photographischer Darstellung der interessanten Interferenzerscheinungen.

†) Anm. d. Schriftl.: Wir fügen einen kurzen Literatur-Auszug über die Bestimmung der Spannungen in Gläsern auf S. 48 dieses Heftes an.

<sup>31)</sup> Für den Druck, der erforderlich wäre, um das rasch erstarrte Glas auf die Dichte des langsam erstarrten zusammenzupressen, würden sich auf Grund der von *Regnault*, *Buchanan* und *Amagat* ermittelten Koeffizienten der kubischen Kompressibilität der Gläser, im Mittel angenommen, über 4000 at berechnen! Vgl. *F. Hundeshagen*: „Spannungsverhältnisse an Gläsern und anderen kolloidal-homogenen Körpern.“ Jh. Verein vaterländ. Naturkde., Stuttgart, 1904, S. LXIX.

<sup>32)</sup> Bei gewissen Gläsern können die tangentialen Stauchkräfte in der erstarrenden Haut sich auch in der Bildung von feinen Fältchen äußern, gewissermaßen in nuce ein Modell der gebirgsbildenden Kräfte in der primären Erstarrungsrinde unseres Planeten.

Aber auch auf mechanischem Wege\*) lassen sich die Spannungserscheinungen, durch willkürliche Hervorrufung der „Entspannungsrisse“, z. B. an Flaschen, Kolben, Zylindern, sehr anschaulich zur Darstellung bringen. Erzeugt man von einer bestimmten Stelle der Glaswand aus, am besten von einem mittels der Feile oder des Diamanten geschwächten Punkte, durch Aufsetzen einer glimmenden Sprengkohle oder eines glühenden Glasstabes oder Brennstiftes einen Riß im Glase und sucht diesen in der bekannten Weise weiterzuleiten, so kann man, je nach Art und Stärke der vorhandenen Spannungen, folgendes beobachten (vgl. Bild 3 bis 8)\*\*).

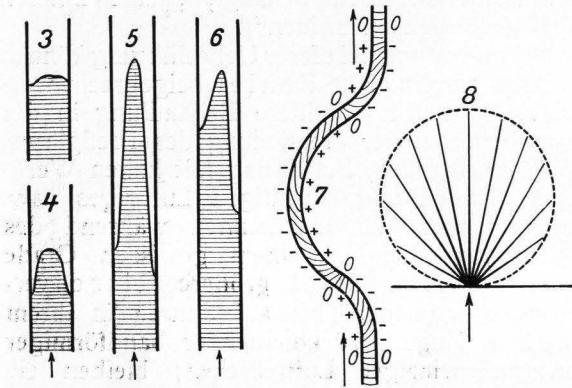


Bild 3—5 und 7: Schematische Darstellung der „Stirnlinien“ von Entspannungsrisse in den Wandungen gut und mangelhaft gekühlter Hohlgläser.

Bild 6: Schematische Darstellung der analogen Spannungen in der Wandung eines Verbund-Zylinders. (Rechts die unter Druckspannung stehende „gehärtete“ Innenschicht).

Bild 8: Schema der Lage und Spannungsstufe der positiven Kraftlinien in einer vom Rand aus einseitig polarem Druck ausgesetzten Platte.

In gut gekühlten Gläsern gelingt es schwer, überhaupt einen regelrechten Sprung zu erzielen; der allenfalls entstandene läßt sich nur langsam und in kurzen Absätzen weiterführen; die „Stirnlinie“, welche das Ende des Risses nach dem intakten Glas hin begrenzt, verläuft auf kürzestem Wege zwischen den beiden Begrenzungsflächen des Glaskörpers, fast gerade oder nur wenig geschweift, konvex nach der Seite des Fortschrittes hin (Bild 3). Bei weniger gut gekühlten Gläsern, in denen noch erhebliche Spannungen erhalten geblieben sind, entwickelt sich der Sprung in jeweils größeren Absätzen mit knäckendem Geräusch und überspringt den Fußpunkt der Wärmezufuhr mehr oder weniger weit, wobei die Stirnlinie in Zungenform vorausseilt, und zwar um so länger und spitzer, je stärker die Spannungen, insbesondere die negativen in

den Innenschichten der Glaswandungen, sind (Bild 4 und 5). Je stärker die Spannungen, um so stärker entwickelt sich ein Klaffen der Sprünge.

Aus dem Verlauf der Stirnlinien, besonders auch demjenigen selbständig entstandener Risse, kann man Intensität und Charakter der Spannungen gewissermaßen wie aus einem Diagramm ablesen, insbesondere auch das Verhältnis der negativen im Innern und der positiven in den oberflächlichen Schichten. Bei sehr starken Spannungen, welche beim Versuch Zertrümmerung der Gefäße unter Knall zur Folge haben, wäre es wohl möglich, die Stirnlinien durch Momentaufnahmen festzuhalten. Aus der Form und der Ausbreitungstendenz der Sprünge lassen sich Schlüsse ziehen auf die Verteilung der Spannungsbezirke in einem Glaskörper; die Sprünge haben immer das Bestreben, in die Achsenrichtung der Hauptdruckspannungen (in die positiven Kraftlinien) und senkrecht zur Achsenrichtung der Hauptzugspannungen (zu den negativen Kraftlinien) einzulenken. Bei nicht zu schlecht gekühlten Gläsern, an denen, wie z. B. gebauchten Zylindern, die Krümmung der Wandung den Sinn wechselt, kann man beobachten (s. Bild 7), daß an den „Wechselstellen“ die Stirnlinien Neutralpunkte (in Bild 7 mit 0 bezeichnet) anzeigen, während an den konvexen Flächen negative, an den konkaven positive Spannungen bestehen.

Sehr lehrreich ist es, den Einfluß der Druck- und Zugspannungen auf den Verlauf der Entspannungsrisse auch experimentell zu verfolgen, wie ich es seinerzeit getan habe. In geeigneten Einspannvorrichtungen wurden einerseits Platten, andererseits Zylinder den verschiedenen Druck- und Zugkräften mit polarem und linearem Angriff ausgesetzt und im gespannten Zustande, nicht zu weit von der Elastizitätsgrenze, nach Herstellung eines „schwachen Punktes“ (durch Anritzen mit dem Diamanten) mittels thermischen oder mechanischen Anstoßes zur Spaltung gebracht. Stets verlief der Riß in der Richtung der positiven Kraftlinien. Als einfachstes Beispiel sei (Bild 8) im Schema dargestellt der Verlauf der Kraftlinien in Platten bei einseitig-polarem Druck vom Rande aus; Abhängigkeit der Intensität der Spannungen vom Cosinus des Winkels, unter dem der Druck wirkt. Bei mehrseitig polarem Druck Abänderung der Kraftlinien in Kurven, ähnlich denjenigen eines magnetischen Kraftfeldes. Bei linearer Uebertragung des Druckes Einstellung der Entspannungsrisse senkrecht zur Angriffslinie, bei linearer Uebertragung der Zugkraft Einstellung parallel zur Angriffslinie, bei reinem Schub Einstellung in einen Neigungswinkel von rd. 45°, bei gleichzeitigem Druck Aufrichtung des Winkels gegen die Druckachse, bei gleichzeitigem Zug Abflachung des Winkels. Am Zylinder analoge Erscheinungen, nur daß sich hier die durch Torsionskräfte beeinflussten Entspannungsrisse in Schraubenlinien um den Zylinder legen, und zwar bei reiner Torsion in einem Winkel

\*) Anm. d. Schriftl.: Vgl. den Literaturauszug über nicht-optische Verfahren zur Bestimmung der Spannungstemperatur auf S. 49 dieses Heftes der Glastechn. Ber.

\*\*) Zu den theoretischen Grundlagen vergleiche man M. v. Laue: Eigenspannungen in planparallelen Glasplatten und ihre Aenderung beim Zerschneiden. Z. techn. Physik, 11. Jg. 1930, Nr. 10, S. 385—394 (Ref. Glastechn. Ber., 8. Jg. 1930, H. 8, S. 497).

von rd. 45°, bei Torsion mit Druck in der Achse in einem steileren, mit Zug in der Achse in einem flacheren Steigwinkel. Bei Platten und Zylindern ließ sich durch Biegungsbeanspruchung oder (Zylinder) seitlichen Druck der Charakter der Stirnlinien stark beeinflussen in dem Sinne, daß der spitze Winkel stets auf der gezogenen Seite lag<sup>34)</sup>.

Die Verbindung von Werkstücken mit allzu verschiedenem Ausdehnungskoeffizienten der Gläser hat unfehlbar Trennung der Stücke zur Folge oder zum mindesten Entstehung von Rissen in der (im allgemeinen äußeren) Lage, wie beispielsweise in zu weich gestellten Ueberfangschichten, Butzen Henkeln und dergl. Hier hilft auch die sorgfältigste Kühlung nichts. Sinngemäß gehören hierher auch die Sprungschäden, die, wie schon früher erörtert, durch fremde Einschlüsse hervorgerufen werden.

Sowohl die Spannungen, welche durch Mängel der Abkühlungstechnik, wie diejenigen, welche durch Verschmelzen zu ungleicher Gläser verursacht werden, lassen sich durch Beachtung

<sup>34)</sup> Ueber das Verhalten der Gläser bei technischen mechanischen Beanspruchungen vgl. O. Graf: „Versuche über die Elastizität und Festigkeit von Glas als Baustoff“. Mitt. Materialprüfungsanst. Techn. Hochschule Stuttgart. Glastechn. Ber., 3. Jg. 1925, Nr. 6, S. 153—194 (mit 11 Zahlentafeln und 37 Abb.; ferner L. H. Milligan: Festigkeit rissigen Glases, Ref. Glastechn. Ber., 8. Jg. 1930, H. 9, S. 554—556.

bestimmter Grundsätze in solche Bahnen leiten, daß Gläser von ganz besonderen, technisch wertvollen Eigenschaften entstehen: einerseits das ursprünglich von De la Bastie erfundene „Hartglas“<sup>35)</sup>, andererseits das von O. Schott erfundene „Verbund“- oder „Durax“-Glas mit gehärteter Innenschicht, die, nach Art eines Innen-Ueberfanges hergestellt, aus einem Glas mit besonders niedrigem Ausdehnungskoeffizienten besteht und infolgedessen durch den sich stärker zusammenziehenden Glas-Mantel in einen Zustand starker Pressung versetzt wird und dadurch eine hohe chemische, mechanische und thermische Widerstandsfähigkeit erlangt. Die „Stirnlinie“ von künstlich erzeugten Entspannungsrissen würde bei einem solchen Verbundglas etwa dem Schema in Bild 6 entsprechen.

Abschließend sei noch in Fußnote 35 ein persönliches Erlebnis mit einem Hartglas mitgeteilt.

<sup>35)</sup> Vor etwa 44 Jahren hatte ich als Chemiker der Cristalleries du Val Saint Lambert Gelegenheit, das dort hauptsächlich für Zwecke der Marine fabrizierte „Verre trempé“, einen öl-gekühlten porzellanähnlichen Halbkristall, der auch in der Fabrikantene in täglichem Gebrauch war, kennen zu lernen. Mit Vergnügen erinnere ich mich noch der verblüfften Gesichter von Gästen, denen in einem fröhlichen Diskuswerfen mit solchen Tellern die fabelhafte (nur einmal an einem tückischen Sandkörnchen scheiternde) Haltbarkeit dieses Fabrikates vorgeführt wurde.

#### Literatur-Auszug über Fehler des Glases, ihren Nachweis und ihre Verhütung.

- H. Knoblauch: Schlierenbildungen im Glase. Sprechsaal, 39. Jg. 1906, S. 1216—1217.  
Ref. Glastechn. Ber., 8. Jg. 1930, H. 5, S. 292.
- N. N.: Ueber das Erblinden des Glases. Glasindustrie, 22. Jg. 1912, S. 146.  
Ref. Glastechn. Ber., 4. Jg. 1926/27, S. 347.
- J. D. Cauwood und W. E. S. Turner: Opaleszenz in Glas. J. Soc. Glass Techn., 1. Jg. 1917, S. 87.  
Ref. Glastechn. Ber., 1. Jg. 1923/24, S. 19.
- F. W. Hodkin und W. E. S. Turner: Veränderung von Röhrenglas beim Verarbeiten vor der Lampe. J. Soc. Glass Techn., 4. Jg. 1920, S. 158—161.  
Ref. Glastechn. Ber., 1. Jg. 1923/24, S. 147.
- M. W. Travers: Ueber eine Oberflächenscheinung am Glas . . . durch Wiedererwärmung . . . J. Soc. Glass Techn., 4. Jg. 1920, S. 284.  
Ref. Glastechn. Ber., 7. Jg. 1929/30, S. 287.
- M. W. Travers: Beschlagen von Röhren . . . in der Gebläseflamme. J. Soc. Glass Techn., 5. Jg. 1921, S. 61.  
Ref. Glastechn. Ber., 8. Jg. 1930, H. 6, S. 368.
- F. Twyman: Ursachen von Schlieren im Glas. J. Amer. Ceram. Soc., Bd. 5, Jg. 1922, S. 289—293.  
Ref. Glastechn. Ber., 6. Jg. 1928/29, S. 252.
- C. J. Peddle: Mängel des Glases. Teil I—IX. (Steine Blasen, Gipsen, mangelnde Homogenität, Entglasung, Glasgalle, Opaleszenz, Verfärbung, Schmelz- und Ausarbeitungsfehler, Kühlfehler, mangelnde Haltbarkeit). Glass, Bd. 2, Jg. 1924/25, S. 612, 652, 696, S. 736, 776, 797, 816, 835, 852, 888, 910, 924, 948, 964, 987, 1004; Bd. 3, Jg. 1925/26, S. 4, 44.  
Ref. Glastechn. Ber., 5. Jg. 1927/28, S. 36—39, 275 bis 279.
- C. J. Peddle: Defects in glass. London 1927, Verlag Glass Publications Ltd. (Zusammenfassung der vorstehenden Einzel-Aufsätze).  
Besprechung: Glastechn. Ber., 5. Jg. 1927/28, S. 288.
- E. Zschimmer, K. Hesse und K. Meures: Ueber die Ursachen der Gefierrisse und Runzeln (Wellen) des Preßglases. Sprechsaal, 58. Jg. 1925, S. 185, 200, 216.  
Ref. Glastechn. Ber., 3. Jg. 1925/26, S. 342—343.
- E. Zschimmer, K. Hesse und L. Stoeß: Ueber das „Rauhwerden“ des Calciumphosphatglases für Beleuchtungszwecke. Sprechsaal, 58. Jg. 1925, S. 513 bis 517 und 529—534.  
Ref. Glastechn. Ber., 4. Jg. 1926/27, S. 31.
- N. N.: Salzblasen an Gläsern. Sprechsaal, 58. Jg. 1925, S. 886.
- n1: Kristallisierte Blasen. Sprechsaal, 59. Jg. 1926, S. 581—582.  
Ref. Glastechn. Ber., 4. Jg. 1926/27, S. 348.
- L. Springer: Erfahrungen und Untersuchungen über Glasfehler. Glastechn. Ber., 3. Jg. 1925/26, S. 395—407. (11 Abb.).
- L. Springer: Glastechnische Fabrikationsfehler (steiniges, fleckiges, streifiges entglastes, blasiges, gispiges, zersetztes, beschlagenes, erblindetes, irisierendes Glas). Sprechsaal, 60. Jg. 1927, S. 498, 517, 534, 556, 576.  
Ref. Glastechn. Ber., 5. Jg. 1927/28, S. 610—614.
- L. Riedel: Notiz über Arsenat-Trübungen usw. Sprechsaal, 59. Jg. 1926, S. 237.  
Ref. Glastechn. Ber., 4. Jg. 1926/27, S. 151.
- n1: Lagerfolgen für Tafelgläser. Sprechsaal, 59. Jg. 1926, S. 156—159.  
Ref. Glastechn. Ber., 4. Jg. 1926/27, S. 347.
- H. V. Renn: Fehlerquellen in volumetrischen Glas-Apparaten. J. Amer. Ceram. Soc., 9. Jg. 1926, S. 850 bis 859.  
Ref. Glastechn. Ber., 6. Jg. 1928/29, S. 151.
- Kozo Tabata: Ueber die Verwitterung von Gläsern. Res. Electrotechn. Lab. Tokyo, Jg. 1926, Nr. 179.  
Ref. Glastechn. Ber., 5. Jg. 1927/28, S. 325.