

- 1926 Eigenschaften des Glases. (Die Naturwissenschaften.)  
 1927 Wissenschaft und Nationalismus. (Centr.-Ztg. f. Optik u. Mechanik, Deutsche Opt. Wochenschr. u. Ztschr. f. Feinmech. u. Pr.)  
 1927 Untersuchung über den Ausdehnungsverlauf beim Übergang vom spröden in zähflüssiges Glas. — u. Klemm (Glastechn. Ber.)  
 1927 Beitrag z. Frage nach d. Natur des Glaszustandes. (Glastechn. Ber.)  
 1928 Physikalische und chemische Eigenschaften im Fünfstoff-System der Natron-Kali-Kalk-Alumo-Silikat-schmelzen (Glaszustand). (Glastechn. Ber.)  
 1928 Über thermische Bewegungen im Glas. (Sprechsaal.)  
 1928 Die Geschichte der ultraviolett-durchlässigen Gläser. (Umschau.)  
 1930 Wissenschaftlich und technische Fortschritte auf dem Gebiet des optischen Glases. (Z. f. Instrumentenkunde.)  
 1930 On the dependence of the properties of glass on its thermal history. (Trans. Soc. Glass Techn.)  
 1930 Gleichgewichtsverschiebungen im Glas und der Einfluß der Wärmegeschichte auf seine physikalischen Eigenschaften. (Glastechn. Ber.)  
 1930 Rekrystallisation der Metalle und dynamische Aggregation im Glas. (Naturwissensch.)  
 1931 Glas als vierter Zustand der Materie. (Z. f. techn. Physik.)  
 1931 Über die Abhängigkeit der Glaseigenschaften von der Wärmegeschichte. (Z. f. Instrumentenkunde.)  
 1931 Bemerkungen zur Arbeit v. O. Koerner und H. Salmang: Untersuchungen über den glasigen Zustand mit Hilfe eines Dilatometers. (Z. f. anorg. u. allgemeine Chemie.)  
 1932 Beiträge zur Theorie der Glasbildung und des Glaszustandes. (Kolloid-Beihefte.)  
 1932 Contributions to the theory of glass formation and the glassy state. (Journ. of the Amer. Ceram. Soc.)  
 1933 Bedeutung und Mißbrauch der Bezeichnung „Hartglas“. — u. Praußnitz. (Glastechn. Ber.)  
 1934 Bestimmung des Transformationspunktes an gleichen optischen Gläsern in drei verschiedenen Laboratorien —, M. Thomas u. W. E. S. Turner. (Glastechn. Ber.)  
 1934 Desgl. in englisch. (Journ. Soc. Glass Techn.)  
 1934 Über die Fleckenbildungsgeschwindigkeit säurelöslicher Gläser und ihre Abhängigkeit von der thermischen Vorgeschichte. (Glastechn. Ber.)  
 1934 Soll der Glasschmelzsand feucht oder getrocknet verwendet werden. (Glastechn. Ber.)  
 1934 Physik des Glases (Z. f. techn. Physik.)  
 1934 Otto Schott und sein Werk. (Sonderheft.)  
 1935 50 Jahre Jenaer Glas. (Zeiß Nachrichten.)  
 1935 Bemerkungen zu den Arbeiten von Weyl über die Konstitution von Gläsern. (Glastechn. Ber.)  
 1935 Zur Kinetik der photochemischen Veränderung von Gläsern durch Ultraviolett-Bestrahlung und ihre Regeneration durch Erhitzen. — u. A. Klemm. (Glastechn. Ber.)  
 1935 Zur Frage nach der Größe der Glasgrießoberfläche I. —, W. Geffcken u. K. v. Stoesser. (Glastechn. Ber.)  
 1935 Über das Zeitgesetz der Auslaugung von Gläsern. — u. W. Geffcken. (Naturwissenschaften.)  
 1935 Otto Schotts Werk. (Zeitschr. f. techn. Physik.)  
 1936 Änderung der Durchlässigkeit von Gläsern mit der Temperatur unterhalb und oberhalb des Transformationspunktes. — u. A. Klemm. (Glastechn. Ber.)  
 1936 Zur Frage nach der Größe der Glasgrießoberfläche II. — u. W. Geffcken. (Glastechn. Ber.)  
 1936 Grundsätzliches über die chemische Angreifbarkeit von Gläsern I. (Glastechn. Ber.)  
 1936 The crushing and sieving of glass to ensure control of the surface of the grains. (Trans of Glass Techn.)  
 1936 Jenaer Dispersionsfilter. — u. A. Klemm. Zeiß Nachrichten.)  
 1938 Grundsätzliches über die chemische Angreifbarkeit von Gläsern II. — u. W. Geffcken. (Glastechn. Ber.)

DK 539.24 : 666.1.031.13/045

## Einblick in den Mechanismus des Einschmelzens von Gläsern.

Kapillarität als treibende Kraft.

(Mikrostudie II an systematischen Miniaturschmelzen.<sup>1)</sup>)

Von H. JEBSEN-MARWEDEL.

(Aus dem Laboratorium der DEUTSCHEN LIBBEY-OWENS-GESELLSCHAFT FÜR MASCHINELLE GLASHERSTELLUNG [DELOG], Gelsenkirchen-Rotthausen.)

(Eingegangen am 24. August 1944.)

Schon aus einer früheren Arbeit<sup>1)</sup> ergab sich, daß Mikrostudien an systematischen Miniaturschmelzen aus Glasschrot von 2—3 mm  $\phi$  bei 1000° C nützliche Einblicke in den Mechanismus des Glasflusses und damit die Entstehung und das Verhalten glastechnischer Fabrikationsfehler zulassen. Einerseits sind die technischen Erregenschaften des Glasschmelzens ebenso fortgeschritten, wie andererseits die Theorie der molekularen Struktur des Glases erfreulich an Boden gewonnen hat. Dazwischen liegen aber noch Größenordnungen, die man — verglichen mit der Metallographie — offenbar übergang. Es ist also wenig überraschend, daß es mit verhältnismäßig einfachen Mitteln gelingt, sich Einblicke in Vorgänge zu verschaffen, über die weder der Techniker noch der Physiko-Chemiker sich ein hinreichend klares Bild machen konnten. Es ist kaum zu viel gesagt, daß man versäumt hat, den Feinheiten der Schmelzvorgänge nachzugehen.

<sup>1)</sup> H. JEBSEN-MARWEDEL: „Grenzflächenkräfte als Prinzip des Schlierenschwundes in flüssigen Gläsern“ (Mikrostudie I an systematischen Miniaturschmelzen). Glastechn. Ber., 21 (1943), Nr. 3, S. 57—66.

Obwohl sie weit davon entfernt sind, zur „Welt der vernachlässigten Dimensionen“ zu gehören, hat man über mikroskopisch erfaßbare Einheiten hinweg Vorstellungen entwickelt, die nur ein recht unvollkommenes und ergänzungsbedürftiges Bild von dem Einschmelzen unserer Gläser abwerfen.

Solche Mikrostudien, die sich mit dem Verhalten stereometrisch gleicher Raumteile von Glasschmelzen befassen, scheinen für denjenigen, der die Glasschmelze nur im großen zu sehen gewohnt ist, sich kaum weniger weit von den Erfordernissen technischer Schmelzen zu entfernen, als es oft von der Strukturforchung befürchtet wird. Sie setzen ein gewisses Einfühlungsvermögen in ihre grundsätzliche Bedeutung voraus. Deshalb wurde hier zum besseren Verständnis für den Praktiker jede einzelne Beobachtung mit einer Nutzenanwendung versehen, deren Bedeutung für den technischen Glasschmelzbetrieb erkennbar ist und manches neue Licht auf die Vorgänge darin wirft.

An den Versuchen ist nichts künstlich herbeigeführt und von der Praxis einer reinen Scherben-

schmelze abweichend, nur die Symmetrie der Raumteile. Diese war allerdings — und zwar allein — nötig, um sich Einblick in die räumlich sonst völlig unübersichtlichen Schmelzvorgänge zu verschaffen, die ihren Ausgang von der Schmelzoberfläche her nehmen und von Molekularkräften verursacht werden.

**Beobachtung.**

Handelt es sich um wirklich gleiche Raumteile, aus denen die Glasschmelze hervorgeht, so müssen sich ihre Berührungskanten (Flächen), sofern sie

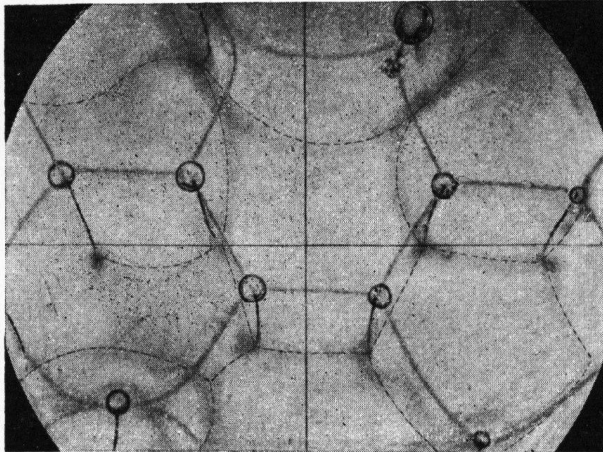


Bild 1.

ungestört bleiben, im gegenseitigen Gleichgewicht zu Geraden (Ebenen) umbilden. Da jede Kugel bei der Anordnung in der Ebene von sechs weiteren umgeben ist, müssen sich also im Anfangsstadium gleichseitige Sechsecke (als Schnitte prismatischer Säulenstümpfe) nachweisen lassen. Dies ist in Bild 1 der Fall, sogar mit der hübschen Beigabe, daß an jedem Angelpunkt eine Blase im Gleichgewicht der Kräfte ruht, in welcher sich der Zwischenraum der vormaligen Glaskügelchen gefangen hat.

**Schlußfolgerung.**

a) Alle Raumteile der Glasschmelze ordnen sich nach Maßgabe ihrer Oberflächenspannung. Erst dieser grundsätzlichen Ordnung überlagert sich jegliche, die ursprüngliche Schlierenform verzerrende Strömungsbewegung.

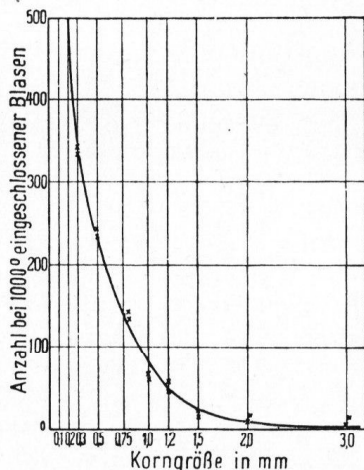


Bild 2.

b) Auch beim Zusammenschmelzen fertiger Glas- teilchen (z. B. granulierter Scherben) werden

Luftblasen gebildet; ihre Anzahl steht in gesetzmäßiger Abhängigkeit von der Korngröße der Glasteilchen, wie sich durch ihre systematische Auszählung mit Hilfe eines sogenannten Fadenzählers an Schmelzen ergab, die aus verschiedenen, sauber getrennten Siebfractionen von Glastrümmern hervorging (Bild 2).

**Beobachtung.**

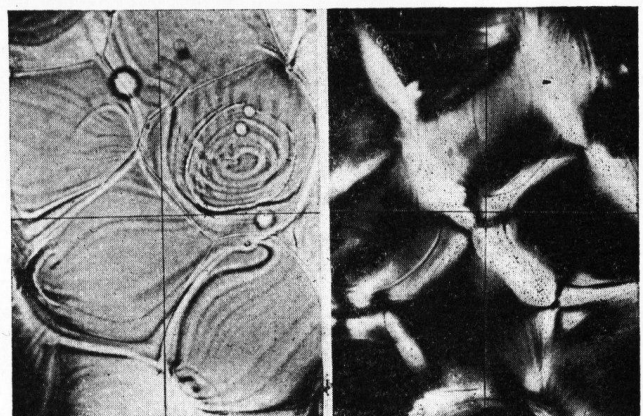
Jede Kugel läßt sich in ebener Anordnung von sechs gleich großen umgeben; infolgedessen müßte sich eine in solcher Lage befindliche Kugelschliere mit geringerer Oberflächenspannung durch Kapillarität ordnungsmäßig zu einem sechsstrahligen Stern entwickeln, dessen Strahlen sich weit in die Zwischenräume der Umgebung einschieben. Es wurden (gemäß Bild 3 c, Glastechn. Ber. 21 (1944), Nr. 3, S. 59.) in diesem Stadium des Abbaus meist nur fünfstrahlige angetroffen (vgl. auch Bild 4); das liegt daran, daß der sich abbauende Einschluß den energieärmsten Zustand anstrebt. Dieser führt über ein dreiarmliges, hypozyloidartiges Gebilde schließlich zur Form einer flachen Haut.

**Schlußfolgerung.**

Wenn schon geringe Symmetriestörungen sechs- eckiger oder sechsstrahliger „Waben“ zu einem Abbau in Richtung auf eine Verminderung der Kantenzahl führen, so sind die unregelmäßigen Formen, in denen Scherben der technischen Schmelze beigegeben werden, Veranlassung zu örtlich beschränkten, stofflichen Umlagerungen, durch die ein physikalisches Gleichgewicht angestrebt wird. Sie haben mit den Strömungen im eigentlichen Sinne nichts zu tun und können diesen sogar entgegengerichtet sein.

**Beobachtung.**

Auch wenn gleichartige Kugeln zusammen eingeschmolzen werden, ergeben sie eine uneinheit-



a Bild 3. b

liche Schmelze, deren Schlieren, den ehemaligen Umrissen folgend, mehr oder weniger verzerrt die bekannte zellen- oder wabenförmige Aufteilung der Schmelze hervorrufen, Bild 3 a. Die geringen Veränderungen, die das granulierte Glas bei seiner Verarbeitung zu Schrot an seiner Oberfläche erlitten hat, genügen also zur Erzeugung einer so starken Inhomogenität, daß nach eingetretener Erstarrung starke Spannungen längs der Zellwänden nachzuweisen sind, Bild 3 b. — Wirk-

lich fast „nahtlos“ verschmolzen und frisch hergestellte Glastrümmer.

#### Schlußfolgerung.

Das gleiche gilt für Scherben: Ihre Oberfläche hat sowohl bei der vormaligen Formgebung (durch die Flammenatmosphäre), als auch bei der Wäsche (durch Auslaugung) chemische Veränderungen erlitten. Wie sollte das Glas aus ihnen homogen ausfallen? Schlieren, wie sie in jeder Schmelze anzutreffen sind, brauchen also durchaus nicht allein von ungleichmäßig abgestimmten Raumteilen des Gemenges her zu rühren; sie sind (außer den in Scherben sowie noch vorhandenen) an deren Oberfläche sozusagen voraus erzeugt. — Nur frische Bruchflächen ohne chemische Veränderung lassen sich schlieren- (also auch spannungs-) frei miteinander verschmelzen.

#### Beobachtung.

Die bei der Ausbreitung eines Glasteiles mit geringerer Oberflächenspannung auftretenden Schubkräfte sind beträchtlich. Hindernisse, die sich ihnen in den Weg legen, werden von den

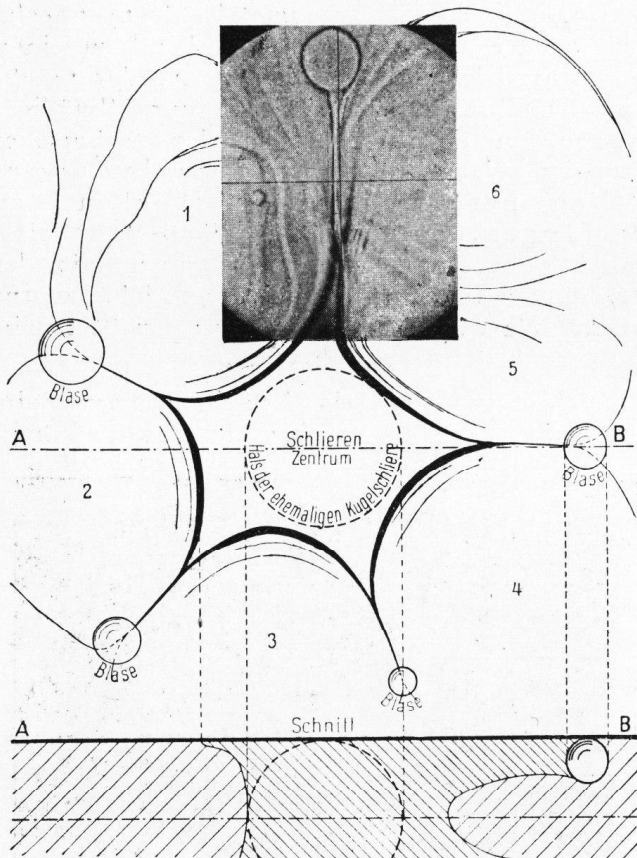


Bild 4.

voranstoßenden Filmen befördert, z. B. Blasen. Es liegen Präparate vor, bei denen jeder der Schlierenstrahlen die Zwischenraumblase bis über die folgende Zelle hinausgeschoben, also erheblichen Reibungswiderstand überwunden hat (Bild 4).

#### Schlußfolgerung.

Der Materialtransport infolge der von der Oberflächenspannung ausgelösten Schubkräfte ist so beträchtlich, daß nicht nur die Mischung

als solche, sondern auch die Blasenbewegung von diesem Mechanismus betroffen wird.

#### Beobachtung.

Schlierenzellen, die sich wegen ihrer geringen Oberflächenspannung durch Kapillarität über die Umgebung ausspannen, sich aber von ihr durch größeren Ausdehnungskoeffizienten unterscheiden,

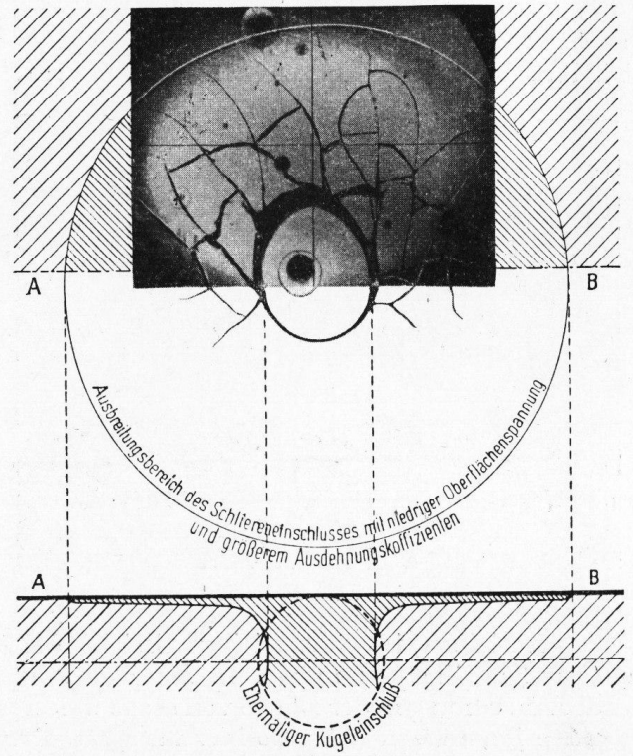


Bild 5.

zerfallen u. U. bei der Abkühlung durch netzartige Sprünge; ihre Anordnung (Bild 5) verrät den ursprünglichen Schlierenkern, sowie die von ihm ausgebreitete Haut und damit das gesamte Kräfte-spiel im System.

#### Schlußfolgerung.

Das bei der Abkühlung von Gläsern eintretende bekannte<sup>1)</sup> Sprungsystem an glasigen Einschlüssen geometrisch definierter Form (Schlackentropfen feuerfester Stoffe usw.) läßt Rückschlüsse auf das Vorzeichen der Ausdehnungskoeffizienten zu und kann als Beweis für die Richtung der Abweichung der Zusammensetzung herangezogen werden. — Die Anordnung „kapillaraktiver“, dem Abbau verfallener Schlieren wurde durch die Folgen des Unterschiedes im Ausdehnungskoeffizienten besonders deutlich.

#### Beobachtung.

An Glasschmelzen aus Raumteilchen, deren Oberfläche durch vorangehend vorgenommene Auslaugung während einer Stunde bei 100° C im Wasser sich verstärkt von ihrem Innern unterschied, traten die Schlieren längs der Zellwände auch betonter auf. Wenn die Raumteilchen zuvor sogar einer Begasung mit SO<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> in einem Röhrenofen bei 500° C ausgesetzt worden waren, blieben hernach in der Schmelze so erhebliche

<sup>1)</sup> Vergl. H. JEPSEN-MARWEDEL: „Glastechn. Fabrikationsfehler.“ Berlin: Jul. Springer, 1936, Bild 424.

Spannungen längs den Grenzflächen zurück, daß regelmäßig netzartiger Bruch (!) eintrat (Bild 6).

#### Schlußfolgerung.

Homogenitätsstörungen durch äußere chemische Einflüsse auf die Oberfläche können innere Spannungen bis zur Überschreitung der Bruchfestigkeitsgrenze auslösen. (Verarbeitung vor der Lampe!) — Spannungen, die beim Betrachten der Wandungen fertiger Glasgegenstände (Flaschen, Tafelglas usw.) nahe der Oberfläche nachzuweisen sind, brauchen also durchaus nicht mit mangelhafter Kühlung (Abschrecken der Haut und dergl.) zusammenzuhängen; man wird sie eher als chemische Auswirkung ansprechen müssen. — Die Beobachtung von M. THOMAS<sup>1)</sup>, nach welcher die chemische Veränderung, die die Glasoberfläche bei der Verarbeitung vor der Lampe erleidet, genügt, um durch ein Defizit bis zu 3% Alkali eine erhebliche Spannung gegenüber dem Glaskern

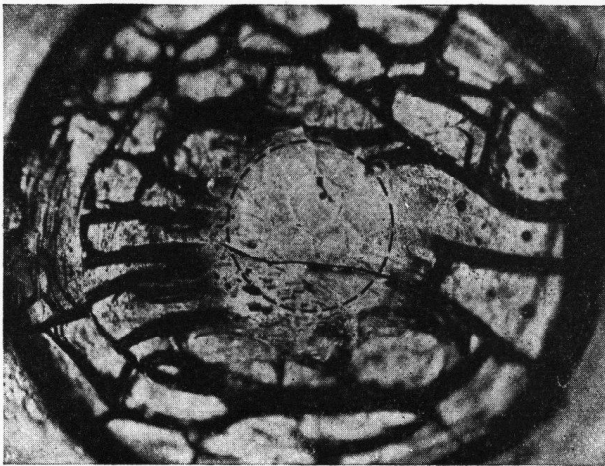


Bild 6.

auszulösen, bestätigt sich hier also auch im Hinblick auf die ins Glasinnere einbezogenen früher freien Oberflächen. — Die Tatsache dieser Veränderung jeglicher freier Oberfläche bis zur Spannungserzeugung gegenüber dem Kern verdient Beachtung für alle Bruchvorgänge, die von der Oberfläche ausgehen; denn sie nehmen selbstverständlich Einfluß auf den summarischen Festigkeitswert des Querschnittes. Ein an der Oberfläche an Alkali verarmtes Glas verhielte sich danach ähnlich wie ein vorgespanntes und das um so mehr, je mehr die von der Alkaliverdampfung betroffene Schicht sich größenordnungsweise mit dem Kern des Glases messen kann, also besonders wahrscheinlich bei dünn ausgezogenen Glasfäden.

#### Beobachtung.

Solche Raumteile einer Schmelze (Kügelchen, Scherben), die zuvor freie Oberfläche besaßen und nicht völlig schwefelfreien Flammgasen ausgesetzt waren, sind an der Oberfläche mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  behaftet, welches man zum Teil wohl als noch im

<sup>1)</sup> M. THOMAS: „Verhalten von Gläsern beim Verarbeiten vor der Lampe.“ Glastechn. Ber., 14 (1936), Nr. 10, S. 341—350.

Silikatgerüst verankert annehmen darf. Werden solche Raumteile mit anderen zusammen eingeschmolzen, so kommt zwischen sie ein an Sulfat angereichertes Häutchen zu liegen, welches zunächst die Grenzflächen deutlich hervorhebt, aber

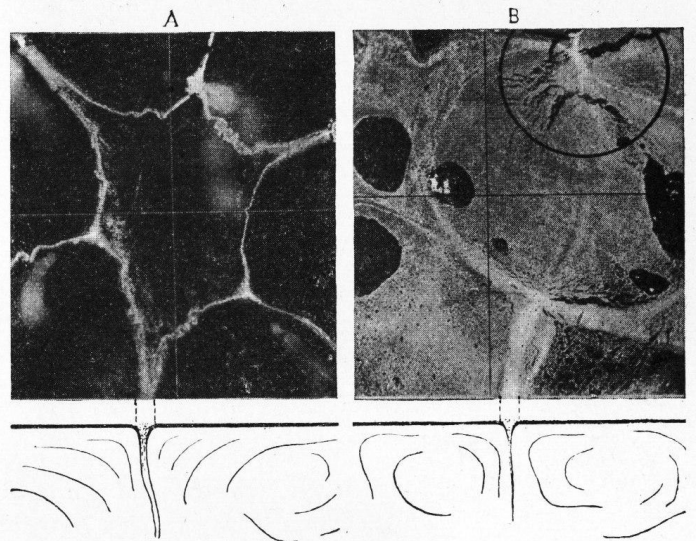


Bild 7.

die Neigung hat, auszusickern (Bild 7) und das Präparat mit einem Sulfathäutchen zu überziehen. Bei zuvor gründlich in Wasser von 100° C ausgelagten Schmelzraumbestandteilen blieb diese Erscheinung fort oder trat nur sehr geschwächt auf (Bild 8).

Durch Bilddokumente ließ sich dieser Vorgang in jeder Phase festhalten. Die Schubkräfte des aussickernden Häutchens haben auch wieder die Eigenschaft, vorgefundene Luft- oder selbst erzeugte Reaktionsblasen weit vor sich her zu schieben. (Man wird wiederum an die lebhaften Strömungsvorgänge in den doppelwandigen Zellwänden von Seifenschäumgebilden<sup>1)</sup> erinnert.)

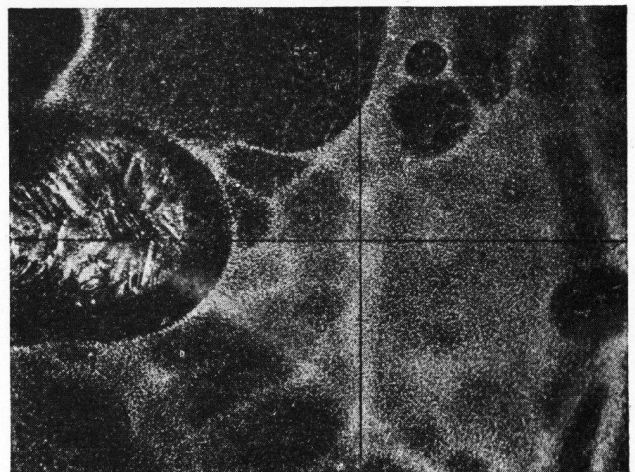


Bild 8.

#### Schlußfolgerung.

- a) Danach genügen die äußerst geringen, an der blanken Oberfläche haftenden Spuren einer von

<sup>1)</sup> „Analogie zwischen Glasfluß und Seifenlauge.“ Ohne Verf.-Ang. Glashütte, 74 (1944), Nr. 8, S. 86—87.

Flammengasen herrührenden Sulfatierung, um eine grenzflächige Trennung der Raumteile zu betonen, als selbständige Gebilde in Erscheinung zu treten und — der Kapillarität folgend — auszusickern, ein Hinweis auf die Quelle schwacher Gallebildungen sulfatarm betriebener Schmelzen.

- b) Das Austreten solchen, auch nur spurenhalt vorhandenen Sulfates an die Oberfläche im Sinne einer Entmischung (Bildung von Gallehaut) ist also nicht allein ein chemischer Vorgang, sondern zunächst auch ein mechanischer. Erst durch das Austreten an die Oberfläche wird es den zersetzenden Einwirkungen der Ofenatmosphäre zugänglich. Seine Erneuerung durch das Nachsickern führt schließlich zu seiner vollständigen Erfassung und Vertilgung. Es fragt sich, wie weit diese Vorgänge an symmetrisierten Schmelzraumteilen nicht geradezu modellmäßig betrachtet werden können als Andeutung für intermolekulare Vorgänge.

#### Beobachtung.

Das Aussickern des vorwiegend aus Sulfat bestehenden Grenzstoffes zwischen den Schmelzraumteilen erfolgt vornehmlich an denjenigen Stellen, wo mehrere Raumteilgrenzen zusammenstoßen. Sickerstellen und Schlierenzentren sind die gleichen (Bild 9). Von ihnen geht offen-

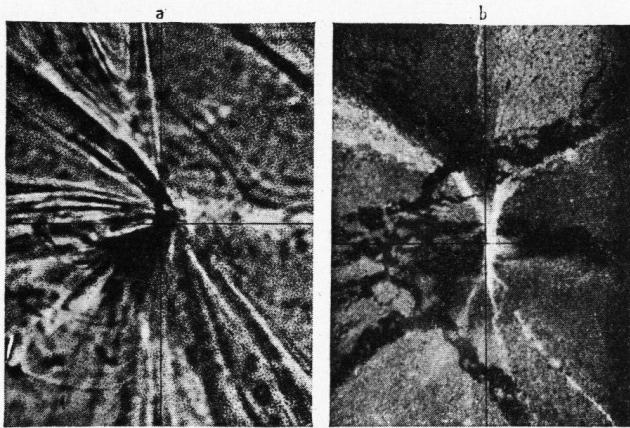


Bild 9.

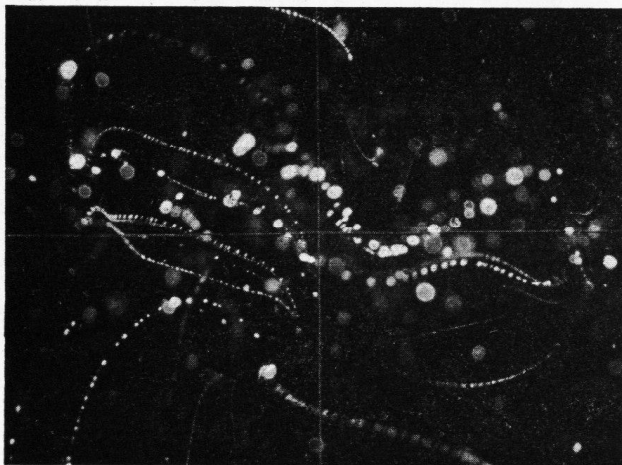


Bild 10.

sichtlich auch ein nicht unerheblicher Antrieb für interne Strömungsvorgänge innerhalb der Glaswaben aus.

#### Schlußfolgerung.

Neben den Mischungsvorgängen in der Glasschmelze, die durch blasenförmig ausgetriebene Gase bewerkstelligt werden, kommt diesen spontanen, von den Kapillaritätskräften ausgelösten Materialwanderungen im Sinne des Substanz-austausches größte Bedeutung zu. Das Auftreten von Blasketten, die den Schlierenzügen folgen (Bild 10), steht wahrscheinlich in Zusammenhang mit anderweitigen Ablagerungen auf ehemals freien Oberflächen.

#### Beobachtung.

An vielen Präparaten finden sich mit großer Regelmäßigkeit Blasen, die nabelschnurartig mit einem langen Schlauch verbunden sind, dessen

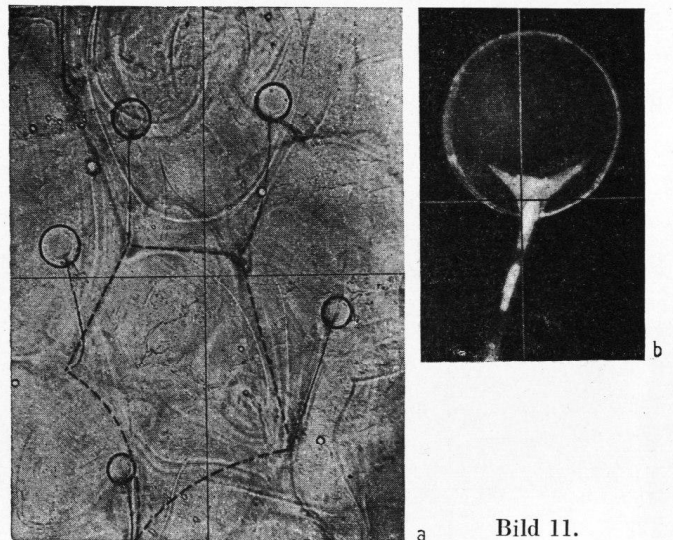


Bild 11.

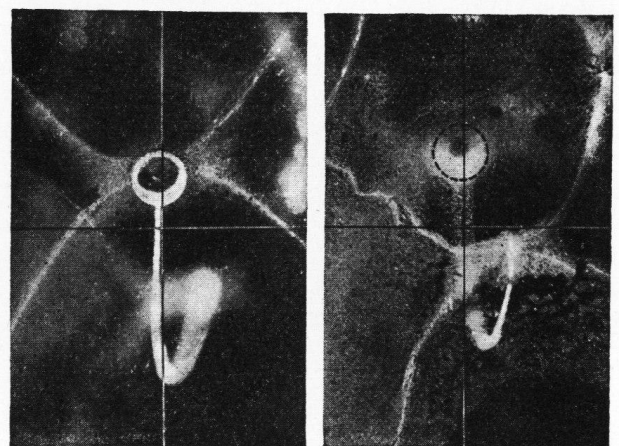


Bild 12.

Ausgang dann stets in den Angelpunkten von Schlierenzentren zu finden ist, also ursächlich mit diesen zusammenhängt (Bild 11). Eine genauere Betrachtung liefert weitere Einzelheiten. Es handelt sich um Blasen, die von einem Sickerzentrum ausgehen und deren Schlauch die Verbindung mit dem Schlierenknotenpunkt einer anderen Ebene herstellt (Bild 12).

## Nachtrag.

Zu der Abhandlung von H. JEBSEN-MARWEDEL in Heft 1/2 (1948), S. 4—11: „Einblick in den Mechanismus des Einschmelzens von Gläsern“ (Mikrostudie II an systematischen Miniaturerschmelzen) fehlen infolge Wechsels der Schriftleitung die Bildbeschriftungen. Wir fügen dieselben nachstehend gesondert bei:

- Bild 1. Ehemals kugelförmige Raumteile der Glasschmelze schmiegen sich bei einschichtiger Anordnung wabenförmig zu hexagonalen Säulenstümpfen aneinander. — In den Angelpunkten: Luftblasen.  $M = 20:1$ .
- Bild 2. Abhängigkeit der Anzahl eingeschlossener Luftblasen von der Korngröße der Glasschmelze aus stufenweise abgesiebten Glasparkeln.  $1000^{\circ}C$ .
- Bild 3. Betonte Grenzflächen ehemals kugelförmiger Raumteile der Glasschmelze (a) sind gleichzeitig Urheber eines entsprechenden Spannungszuges (b).  $M = 10:1$ .
- Bild 4. Ein ehemals kugelförmiges Raumteil (Schlierenzentrum) mit geringerer Oberflächenspannung breitet sich über die benachbarten, deformierten Raumteile mit hoher Oberflächenspannung aus, dringt in die Zwischenräume ein und schiebt Blasen vor sich her (Situationsskizze mit Photomontage  $M = 10:1$ ).
- Bild 5. Der wegen geringerer Oberflächenspannung ausgebreitete Schlierenbereich zerfällt in netzförmigen Bruch, wenn der Ausdehnungskoeffizient größer ist als der der Umgebung.  $M = 10:1$ .
- Bild 6. Zerfall des Schmelzkuchens in netzförmigen Bruch, wenn die kugelförmigen Raumteile durch Begasung mit  $SO_2 + O_2$  bei  $500^{\circ}C$  an der Oberfläche verändert wurden (im gestrichelten Kreis eben noch erkennbar die hexagonale Wabenstruktur nach Bild 1).
- Bild 7. Aus den Grenzflächen mit  $SO_2 + O_2$  begaster Raumteile tritt Natriumsulfat an die Oberfläche (A) und breitet sich hier fortschreitend aus (B).  $M = 15:1$ .
- Bild 8. Nach der Begasung wieder mit Wasser bei  $100^{\circ}C$  ausgelaugte Raumteile zeigen beim Einschmelzen schwächeres Aussickern des Sulfathäutchens.  $M = 15:1$ .
- Bild 9. Das gleiche Präparat in verschiedener Ausleuchtung und Scharfeinstellung beobachtet: Das Schlierenzentrum (a, Durchlicht, Hellfeld) fällt zusammen mit dem Sickerzentrum (b, Auflicht, Dunkelfeld).
- Bild 10. Blasketten, die sich beim Zusammenschmelzen verunreinigter Oberflächen ergeben.  $M = 30:1$ .
- Bild 11. Von den Angelpunkten der Schlierenzellen ausgehende Blasen (mit „Schläuchen“). — Gestrichelt: Basis der Schlierenzelle  $M = 20:1$ . Nebenbild: Einzelheit, Auflicht-Dunkelfeld.  $M = 100:1$ .
- Bild 12. Verbindung von Schlieren- und Sickerzentren untereinander durch einen Blasenschlauch. Beide Aufnahmen am identischen Präparat bei verschieden eingestellter Tiefenschärfe.  $M = 60:1$ .
- Bild 13. Entscheidendes Experiment zum Nachweis der „Spaltflächen“; „Materialtransport durch Oberflächenspannung (Kapillarität)“: Drei, in einen braunen Schmelzkuchen eingebaute farblose Schlierenzentren breiten ihre Substanz über das gesamte Präparat aus. An den „Stoßnähten“ findet Aufspaltung durch Verdrängung statt, am Außenrand ebenfalls eine Ansammlung. (Die Spaltflächen folgen nicht ehemaligen Oberflächen der kugelförmigen Raumteile, entstehen also auch nicht durch geringere Viskosität etwa früher einschmelzender, farbloser Raumteile, die nur an gegebenen Oberflächen entlangkriechen).  $M = 20:1$ .
- Bild 14. Braune Schlierenzelle mit nur wenig größerer Oberflächenspannung als ihre farblose Umgebung unterliegt unter dem Andrang einhüllenden Glases einer Art Zellteilung, bei welcher aus den von den Prallflächen entwickelten „Nähten“ Substanz verschleppt wird.  $M = 10:1$ .
- Bild 15. An den Grenzflächen, die das aus gleichen Gemengen erschmolzene farblose mit dem schwefelbraunen (kohlegelben) Glase bildet, entstehen — unabhängig von der Anordnung zueinander — Reaktionsblasen ( $M = 30:1$ ). — Aus Glastrümmern gleicher Korngröße erschmolzen, 30 Min. bei  $1000^{\circ}C$ .
- Bild 16. Formänderung der Schmelzkuchen unter oxydierender (links) und reduzierender (rechts) Behandlung im Ofen, mehrfach umkehrbar.  $M = 2:1$ .
- Bild 17. a) Einwirkung reduzierender Ofenatmosphäre auf eine Glasschmelze, b) Aufreißen der reduzierten Haut durch steigende Oberflächenspannung, c) Aufquellen unreduzierten Glases, d) Verdrängung des reduzierten Glases ins Innere (schematisch).
- Bild 18. Grenzflächen als bevorzugter Sitz von Schmelzfehlern: a) Luftblase als Angelpunkt von Grenzflächen wabenförmiger Schmelzraumteile. b) Betonte Schlierenbildung. c) Häufung von Reaktionsblasen. d) Aussickerung von Glasgalle.  $M = 60:1$ .



## Nachtrag.

Zu der Abhandlung von H. JEBSEN-MARWEDEL in Heft 1/2 (1948), S. 4—11: „Einblick in den Mechanismus des Einschmelzens von Gläsern“ (Mikrostudie II an systematischen Miniaturmelzen) fehlen infolge Wechsels der Schriftleitung die Bildbeschriftungen. Wir fügen dieselben nachstehend gesondert bei:

- Bild 1. Ehemals kugelförmige Raumteile der Glasschmelze schmiegen sich bei einschichtiger Anordnung wabenförmig zu hexagonalen Säulenstümpfen aneinander. — In den Angelpunkten: Luftblasen.  $M = 20:1$ .
- Bild 2. Abhängigkeit der Anzahl eingeschlossener Luftblasen von der Korngröße der Glasschmelze aus stufenweise abgeseibten Glasparkeln.  $1000^{\circ}\text{C}$ .
- Bild 3. Betonte Grenzflächen ehemals kugelförmiger Raumteile der Glasschmelze (a) sind gleichzeitig Urheber eines entsprechenden Spannungszuges (b).  $M = 10:1$ .
- Bild 4. Ein ehemals kugelförmiges Raumteil (Schlierenzentrum) mit geringerer Oberflächenspannung breitet sich über die benachbarten, deformierten Raumteile mit hoher Oberflächenspannung aus, dringt in die Zwischenräume ein und schiebt Blasen vor sich her (Situations-skizze mit Photomontage  $M = 10:1$ ).
- Bild 5. Der wegen geringerer Oberflächenspannung ausgebreitete Schlierenbereich zerfällt in netzförmigen Bruch, wenn der Ausdehnungskoeffizient größer ist als der der Umgebung.  $M = 10:1$ .
- Bild 6. Zerfall des Schmelzkuchens in netzförmigen Bruch, wenn die kugelförmigen Raumteile durch Begasung mit  $\text{SO}_2 + \text{O}_2$  bei  $500^{\circ}\text{C}$  an der Oberfläche verändert wurden (im gestrichelten Kreis eben noch erkennbar die hexagonale Wabenstruktur nach Bild 1).
- Bild 7. Aus den Grenzflächen mit  $\text{SO}_2 + \text{O}_2$  begaster Raumteile tritt Natriumsulfat an die Oberfläche (A) und breitet sich hier fortschreitend aus (B).  $M = 15:1$ .
- Bild 8. Nach der Begasung wieder mit Wasser bei  $100^{\circ}\text{C}$  ausgelaugte Raumteile zeigen beim Einschmelzen schwächeres Aussickern des Sulfathäutgens.  $M = 15:1$ .
- Bild 9. Das gleiche Präparat in verschiedener Ausleuchtung und Scharfeinstellung beobachtet: Das Schlierenzentrum (a, Durchlicht, Hellfeld) fällt zusammen mit dem Sickerzentrum (b, Auflicht, Dunkelfeld).
- Bild 10. Blasenketten, die sich beim Zusammenschmelzen verunreinigter Oberflächen ergeben.  $M = 30:1$ .
- Bild 11. Von den Angelpunkten der Schlierenzellen ausgehende Blasen (mit „Schläuchen“). — Gestrichelt: Basis der Schlierenzelle  $M = 20:1$ . Nebenbild: Einzelheit, Auflicht-Dunkelfeld.  $M = 100:1$ .
- Bild 12. Verbindung von Schlieren- und Sickerzentren untereinander durch einen Blasen-schlauch. Beide Aufnahmen am identischen Präparat bei verschieden eingestellter Tiefenschärfe.  $M = 60:1$ .
- Bild 13. Entscheidendes Experiment zum Nachweis der „Spaltflächen“; „Materialtransport durch Oberflächenspannung (Kapillarität)“: Drei, in einen braunen Schmelzkuchen eingebaute farblose Schlierenzentren breiten ihre Substanz über das gesamte Präparat aus. An den „Stoßnähten“ findet Aufspaltung durch Verdrängung statt, am Außenrand ebenfalls eine Ansammlung. (Die Spaltflächen folgen nicht ehemaligen Oberflächen der kugelförmigen Raumteile, entstehen also auch nicht durch geringere Viskosität etwa früher einschmelzender, farbloser Raumteile, die nur an gegebenen Oberflächen entlangkriechen).  $M = 20:1$ .
- Bild 14. Braune Schlierenzelle mit nur wenig größerer Oberflächenspannung als ihre farblose Umgebung unterliegt unter dem Andrang einhüllenden Glases einer Art Zellteilung, bei welcher aus den von den Prallflächen entwickelten „Nähten“ Substanz verschleppt wird.  $M = 10:1$ .
- Bild 15. An den Grenzflächen, die das aus gleichen Gemengen erschmolzene farblose mit dem schwefelbraunen (kohlegebten) Glase bildet, entstehen — unabhängig von der Anordnung zueinander — Reaktionsblasen ( $M = 30:1$ ). — Aus Glastrümmern gleicher Korngröße erschmolzen, 30 Min. bei  $1000^{\circ}\text{C}$ .
- Bild 16. Formänderung der Schmelzkuchen unter oxydierender (links) und reduzierender (rechts) Behandlung im Ofen, mehrfach umkehrbar.  $M = 2:1$ .
- Bild 17. a) Einwirkung reduzierender Ofenatmosphäre auf eine Glasschmelze,  
b) Aufreißen der reduzierten Haut durch steigende Oberflächenspannung,  
c) Aufquellen unreduzierten Glases,  
d) Verdrängung des reduzierten Glases ins Innere (schematisch).
- Bild 18. Grenzflächen als bevorzugter Sitz von Schmelzfehlern:  
a) Luftblase als Angelpunkt von Grenzflächen wabenförmiger Schmelzraumteile.  
b) Betonte Schlierenbildung.  
c) Häufung von Reaktionsblasen.  
d) Aussickerung von Glasgalle.  
 $M = 60:1$ .



**Schlußfolgerung.**

Die Aussickerungen lösen blasentreibende Reaktionen aus, deren Mechanismus auch wiederum bevorzugt von Orten gesteuert wird, an denen Grenzflächenkräfte ihren Sitz haben und die den gesamten Glasfluß durchsetzen.

**Beobachtung.**

Von besonderem Interesse mußte das Verhalten zweier Gläser gegeneinander sein, die sich nur außerordentlich wenig in ihrer Zusammensetzung unterscheiden. Mangels Schrot, der diese Bedingung erfüllte, wurde ausgesucht rundlicher Glasgrieß von 2,5 mm Korngröße hergestellt aus einem farblosen sowie braunen Röhrglas, wie sie beide aus dem gleichen Gemengesatz erschmolzen

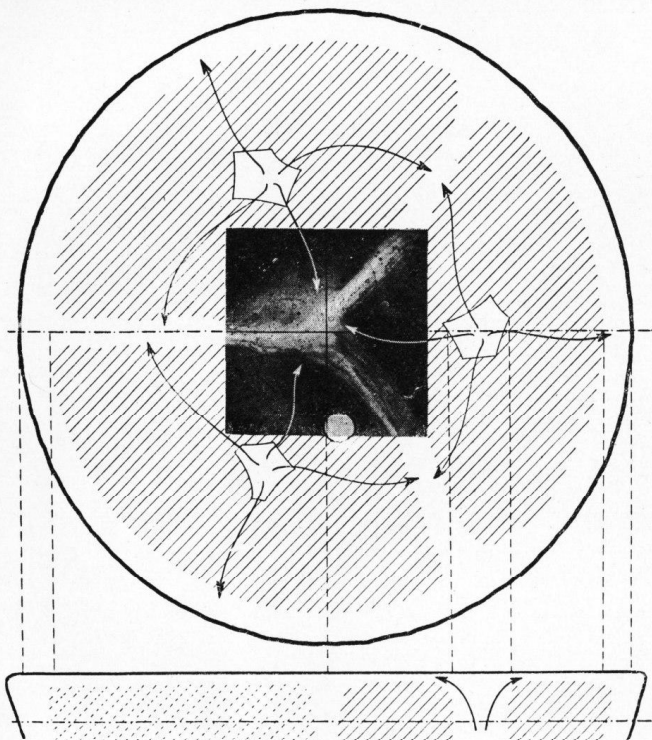


Bild 13.

werden<sup>1)</sup>. Sie unterscheiden sich analytisch also nur um diejenigen Beträge, die sich durch Reduktion bis zum „Kohleleib“ (Schwefelbraun) verschieben. Ihre Untersuchung<sup>2)</sup> ergab dementsprechend nur eine Differenz der Oberflächenspannung von 1,5 dyn/cm, wobei allerdings die Einwirkung des Schwefels in oxydischem bzw. sulfidischem Zustand, weil wertmäßig noch nicht bekannt aber sehr beträchtlich, außer Ansatz blieb.

<sup>1)</sup> In dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt von Dr. R. ALLOLIO, GLASWERKE RUHR, Essen.

<sup>2)</sup> Glasanalysen:

	Weißes Glas %	Berechnete Oberflächenspannung dyn/cm	Braunes Glas %	Berechnete Oberflächenspannung dyn/cm
SiO <sub>2</sub>	68.40	232.56	68.64	233.38
R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.11	25.48	4.30	26.66
CaO	7.56	36.29	7.59	36.43
K <sub>2</sub> O	3.00	0.30	3.00	0.30
Na <sub>2</sub> O	16.55	24.83	16.15	24.23
SO <sub>3</sub>	0.38	?	0.32 <sup>*)</sup>	?
	100.00	319.46	100.00	321.00

<sup>\*)</sup> als SO<sub>3</sub> bestimmt

Eine Verkuppelung beider ergab erwartungsgemäß eindeutig, daß dem farblosen Glas die geringere, dem braunen die höhere Oberflächenspannung gehörte. Bei einer Anordnung gemäß Bild 13 wurde dann auch das braune Glas von 30 min ab bei 1000° C glatt von dem farblosen „eingewickelt“, wobei die früher bereits beschriebene gegenseitige Stauchung der abwandernden Häutchen eine Aufspaltung der übrigen Glasmasse bis zur völligen Trennung in drei geschlossene, farblos umrandete Bezirke herbeiführte.

**Schlußfolgerung.**

Durch Oberflächenspannung veranlaßt, findet eine beträchtliche Substanzverlagerung statt. Sie ruft einen Materialtransport hervor, durch den an solchen Orten durch unvollständige Mischung verschiedener Raumteile bis ins Innere Schlierenbildungen auftreten können, die beträchtlichen Abstand von den eigentlichen Schlierenzentren haben, von denen sie genährt werden. (Vgl. Abb. 9, a—c in der unter 1) zitierten Arbeit.) Es besteht also eine gewisse „Fernwirkung“ mit Mischeffekt.

**Beobachtung.**

Eine braune Schliere unterliegt im farblosen Glas nur einer viel weniger weit reichenden Änderung.



Bild 14.

Sie wird unter der Gewalt allseits andrängenden farblosen Glases, das sich gewissermaßen in sie hineinfrißt, aufgespalten (ein Vorgang übrigens, der lebhaft an die Zellteilung niedriger Organismen erinnert, an welcher, wie man weiß, die Oberflächenspannung maßgeblich beteiligt ist), wobei geringe Mengen der braunen Substanz in Verlängerung des aus den Spalten austretenden Glasflusses von diesem verschleppt werden (Bild 14).

Wurde das weiße Glas in feinkörnigem Zustand zuvor 1 Stunde bei 600° C reduzierend begast und dann erst mit dem braunen verkuppelt, so zeigte letzteres schon ein viel weniger „abgeschlossenes“ Verhalten. In den meisten Fällen traten Reaktionsblasen an den Grenzflächen auf (Bild 15).

Das weiße und das schwefelbraune (Kohlegelb-) Glas enthielten beide größenordnungsweise die gleiche Menge S (auf  $\text{SO}_3$  berechnet 0,3%). Es ist bekannt, daß  $\text{SO}_3$  die Oberflächenspannung eines

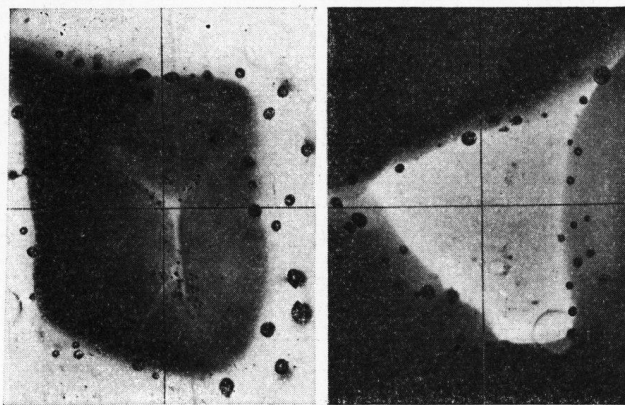


Bild 15.

Glasses wesentlich herabsetzt, doch ist keine Abnahme des Gehaltes an S-Verbindungen (gesamt) nötig, um dennoch die Oberflächenspannung unter reduzierende Bedingungen höher ausfallen zu lassen.

#### Schlußfolgerung.

Selbst so geringe Differenzen, wie sie durch reduzierender im Vergleich mit oxydierender Behandlung einer Schmelze hervorgerufen werden, genügen, die Verteilung der Gläser nach Maßgabe der Oberflächenspannung zu vollstrecken. Das läßt den für die Beurteilung der Vorgänge in Glasschmelzen schon mehrfach vom Verfasser angedeuteten<sup>1)</sup> sehr wesentlichen Schluß zu, daß an

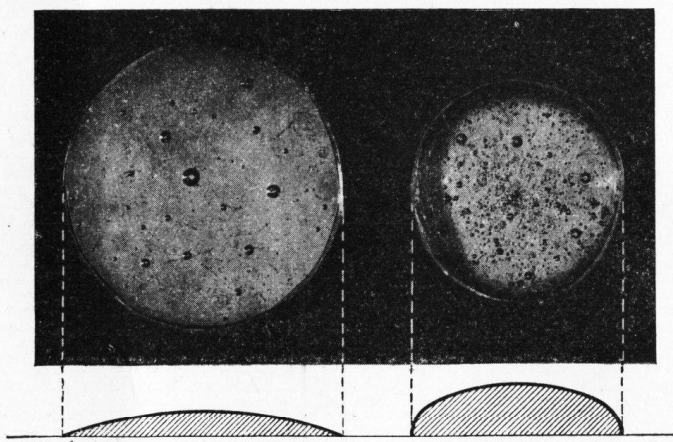


Bild 16.

reduzierend behandelte Schmelzoberfläche ein lebhafter Substanzwechsel stattfinden muß, der unter oxydativem

Einfluß ausbleibt. Diese Veränderung unter dem Einfluß der Ofenatmosphäre läßt sich sehr anschaulich darstellen an der Form, die der betreffende Schmelzkuchen annimmt. Während er unter oxydierenden Bedingungen breit auseinanderläuft, kriecht er unter reduzierenden Verhältnissen zu einer rundlichen Kuppe zusammen (Bild 16). Erneut in oxydierende Umgebung gebracht, läuft er wieder auseinander und so fort. Erst nach längerer Einwirkung (über 1 Stunde 5–6%  $\text{CO}$ ) lief eine Probe auch unter reduzierenden Bedingungen wieder auseinander. Die Formänderung entspricht einer Veränderung der Oberflächenspannung um 20% des gesamten Betrages, also einem Vielfachen desjenigen Wertes, welcher genügt, um die Substanzverlagerung herbeizuführen<sup>1)</sup>. Dementsprechend muß sich auch der Substanzwechsel an der Schmelzoberfläche vollziehen, wie die Skizze Bild 17 schematisiert andeutet. Ihre Oberfläche reißt – reduziert – notgedrungen auf, um nach dem Einhüllungsprinzip neuer Glassubstanz Zutritt an die Ober-

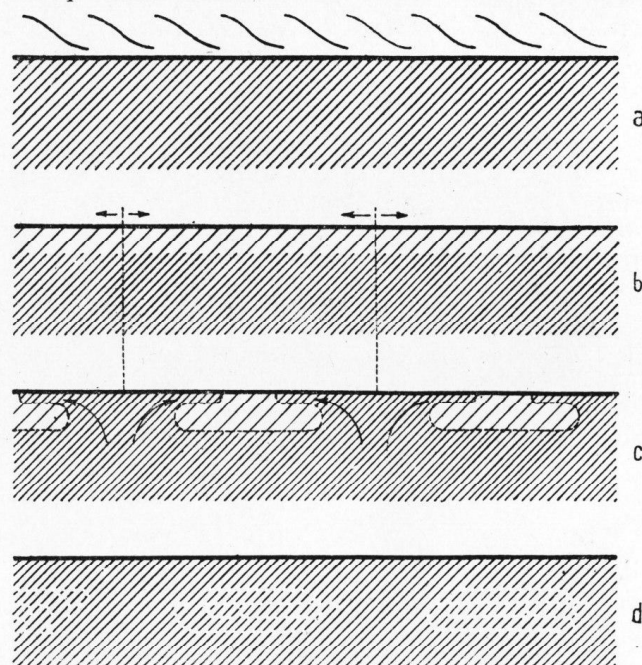


Bild 17.

fläche zu geben, die ihrerseits die bereits reduzierte nach innen-unten verdrängt. So erneuert sich die Oberfläche ständig infolge chemisch-dynamischer Wechselvorgänge. Damit ist wohl ein Teil der erstaunlich gründlichen Tiefenwirkung reduzierender Ofenatmosphäre auf sulfathaltige Gläser zu erklären.

#### Zusammenfassung.

Die mikroskopische Beobachtung kleiner Glasschmelzen aus stereometrisch gleichen Raumteilen gewährt durch ihre symmetrische Ordnung Einblicke in den Mechanismus der Schmelze, denen ein Glasfluß aus beliebig geformten Bestandteilen nicht zugänglich ist.

<sup>1)</sup> H. JEPSSEN-M.: „Einfluß der Ofenatmosphäre auf Glas und Schmelze.“ Sprechsaal Keramik usw., 76 (1943), Nr. 41/44, S. 331.

<sup>1)</sup> H. JEPSSEN-MARWEDEL u. K. DINGER: Modification de la Tension superficielle du verre sous l'influence de l'atmosphère du four, et ses conséquences. Verres et Refractaires, 2 (1948), Nr. 2, S. 81–90. — Vergl. auch: Rôle de la tension superficielle dans la fusion du verre, Bull. Inst. Verre, (1946), Nr. 5, S. 15–21.

Die Oberfläche vorgeformter Glasteile bleibt in der Schmelze mehr oder weniger erhalten. Sie wird durch Grenzflächen-  
spannungen, die ein Gleichgewicht anstreben, zum bevorzugten Sitz erheblicher

Substanzverlagerungen (Bild 13, 14, 17),

Schlierengebilde (Bild 3a, 4, 9a, 11, 13),

Blasenbildungen und -ausscheidungen (Bild 1, 4, 10, 11, 12, 15),

sowie von

Sickervorgängen (Bild 7, 8, 9b) und — in erstarrtem Zustand — von Spannungen (Bild 3b, 4, 5, 6).

Für das Auftreten von Aussickerungen genügen die geringen Veränderungen, die ein Glas an seiner Oberfläche erleidet bei seiner formgebenden Behandlung in der Flamme. Ein Auslaugen der Oberfläche durch Wasser von 100° C ließ diese Erscheinung zurücktreten.

Die durch Einwirkung reduzierender Ofenatmosphäre auf sulfathaltige Gläser hervorgerufene geringfügige analytische Veränderung genügt, um in ihrem Gefolge einen chemischen Substanzwechsel an der Schmelzoberfläche auszulösen, mit deren Hilfe sich ein Teil ihrer Tiefenwirkung erklären läßt.

Die Einspielung eines großen Teiles der Homogenisierung und eine Beein-

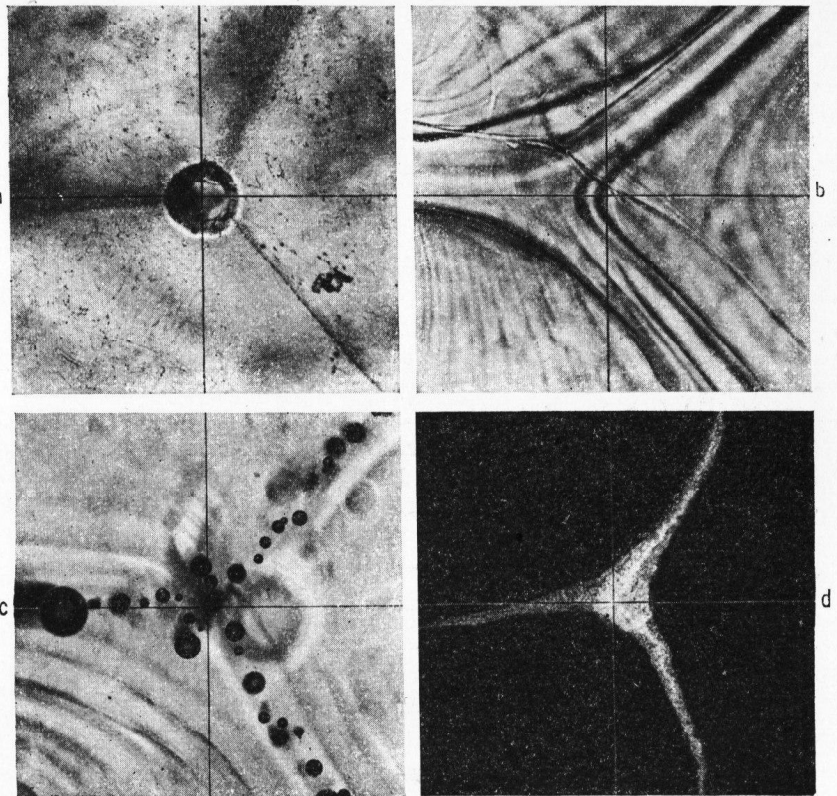


Bild 18.

flussung der Blasenausscheidung findet in der Nähe der sich ständig erneuernden Oberfläche statt und vollzieht sich im Bereich wirksamer Molekularkräfte, besonders in Form von Kapillarität.

DK 539.26 : 666.112.2/.7

## Zur Struktur und Röntgenographie der Silikatgläser.

Von H. O'DANIEL.

(Eingegangen am 17. 7. 1948.)

Das Idealgitter beim absoluten Nullpunkt ist in der Natur die Zustandsform, die die niedrigste kinetische Energie beinhaltet. Zwischen ihm und dem idealen Glas liegen alle die Zustände, die mit zunehmender „Unordnung“ auf einem höheren Energieniveau liegen. Dabei ist eine Diskontinuitätsgrenze heute wohl als gesichert anzusetzen, nämlich der Übergang vom kristallisierten in den nicht kristallisierten Zustand.

Die Definition des kristallisierten Zustandes ist leicht: Anordnung der Bausteine, d. h. der Atome, Ionen oder Moleküle, nach regelmäßigen räumlichen Gittern. Es sei hier abgesehen vom „Realkristall“, der auch in diese Definition des Regelmäßigen und der Ordnung eine gewisse Unordnung bringt, die zu den interessantesten und der Forschung noch einen weiten Wegweisenden Kapiteln der Kristallchemie und Kristallphysik gehört.

Zwei sogenannte „Aggregatzustände“ gehören dagegen in den Bereich des Kontinuums jenseits der Grenze kristallisiert: nicht kristallisiert, das Gas und die Flüssigkeit, wobei beide Zustände sich physikalisch nur durch den Grad der Kondensation der in dem System enthaltenen Atome, Ionen oder Moleküle unterscheiden — mit Absicht sei der Ausdruck „Bausteine“ nunmehr vermieden, weil

wir damit eine zu weitgehende Vorstellung von Ordnung verbinden. — Auch energetisch gehen beide Zustände kontinuierlich ineinander über, denn die von der Flüssigkeit zum Gas kontinuierlich zunehmende Unordnung ist charakteristisch für sie. Das besagt aber, daß mehr oder weniger Unordnung möglich ist. Wir wissen heute, daß sowohl in Gasen, wie zumal in Flüssigkeiten stets eine gewisse Ordnung in erster oder gar in weiteren Sphären vorliegt und daß diese Vorordnung eine Präformation für den kristallisierten Zustand darstellt, in den das System nach Unterschreitung einer bestimmten Energieschwelle diskontinuierlich „einschnappt“. Mit Überlegung sprechen wir von „quasikristallinen Flüssigkeiten“.

Den Ausdruck „fest“ dürfen wir heute als kennzeichnend für einen Aggregatzustand nicht mehr wählen, denn wir wissen, daß aus den dargelegten Gesichtspunkten heraus die Gläser zwar fest sind, vom physikalischen und energetischen Standpunkt aus jedoch als Flüssigkeiten mit extrem hoher Viskosität oder als „unterkühlte Flüssigkeiten“ angesehen werden müssen.

Den sogenannten „Transformationspunkt“ als Beweis dafür anzusehen, daß ein wesentlicher Unterschied zwischen einem Glas und einer „unter-