

Herstellung zylindrisch und sphärisch gewölbter Gläser ist vornehmlich mit der Verarbeitung von Polymerisaten und ähnlichen Stoffen gelungen. Eine besondere Abart bilden die sog. schußsicheren oder Panzergläser. Diese unterscheiden sich von den gewöhnlichen Sicherheitsgläsern vor allem durch ihre wesentlich höhere Dicke und durch die Anzahl der einzelnen Schichten. Meist bestehen sie aus zwei Filmschichten und drei Glasplatten. Man stellt heute solche Gläser her, die bereits bei 18 mm Dicke auf 3 m Entfernung Stahlmantelgeschossen bis zu 9 mm Kaliber widerstehen.

Gehärtetes Glas als Sicherheitsglas.

Auch gehärtetes Glas kann als Schutzglas gelten und ist für Fälle, wo hohe Widerstandsfähigkeit und Elastizität gefordert wird, mitunter den Schichtgläsern vorzuziehen, zumal diese, besonders hinsichtlich ihrer Festigkeit, in der Praxis oft nicht besonders befriedigten. Bei Flugzeugen z. B., die häufig sehr hart auf den

Boden aufsetzen, wurde oft ein Zerspringen der Schichtgläser beobachtet. Von maßgeblicher Stelle wird dieser Bruch auf etwa 20% veranschlagt. Hier erweisen sich die Hartglasscheiben mit ihrer hohen Festigkeit zweifellos als vorteilhafter. Gleich gut dürfte sich Hartglas zur Verglasung von Eisenbahnwagen u. ähnl. bewähren, wie überhaupt überall da, wo starke Erschütterungen in Frage kommen. Es ist sehr gut denkbar, daß Hartglas neben den mehrschichtigen Sicherheitsgläsern je nach dem Verwendungszweck bestehen kann, oder daß dessen Kombination mit Schichtgläsern gute Erfolge liefert.

Organische Sicherheitsgläser.

Einen idealen organischen Glasersatz gibt es nicht. Ein solcher wird auch kaum herstellbar sein, da es nicht gelingt, derart harte Oberflächen zu erzeugen, daß diese nicht durch Staub u. ähnl. zerstört bzw. undurchsichtig werden. Ebenso erscheint die Herstellung eines völlig unzerbrechlichen Glases unmöglich. (7640)

DK 666.246.1 : 535.6

541.53 : 541.141.12 : 539.16

Kritische Beleuchtung des Reoxydationsproblems ultraviolettdurchlässiger Gläser.

Von Josef Hoffmann.

(Mitteilung aus dem Chemischen Institut des Technologischen Gewerbemuseums Wien.)

(Eingegangen 15. Januar 1934.)

U. V.-Durchlässigkeits-Minderung der Gläser. — Valenz des Fe-Atomes. — Valenz als Funktion der Wellenlänge. — $\beta\gamma$ - und Röntgenstrahlen. — Kationen und Anionen des Fe-Atomes. — Zusammenfassung.

U. V.-Durchlässigkeits-Minderung der Gläser.

Die Literatur folgert übereinstimmend, daß U. V.-Durchlässigkeits-Minderungen, die stets mit einem Farbenumschlag grünlicher bis bläulicher Kantendurchsichten gegen Gelb bis Bräunlich einhergehen, durch einen Reoxydationsvorgang anwesender Ferro-Ionen bedingt sind. Sie werden vermutlich infolge der U. V.-Strahlung wieder zur Dreiwertigkeit zurückgeführt. Der gelb- bis bräunliche Farbenumschlag sei somit durch Vermehrung der Ferri-Ionen begründet. Man fand, daß die durch Verfärbung angezeigte Alterung durch eine entsprechende Wärmezufuhr rückgängig zu machen ist, vermag jedoch montierte U. V.-Lampen infolge verschiedener technischer Schwierigkeiten kaum einer gewinnbringenden Wärmebehandlung zu unterziehen. Die bisher noch offene Frage, ob die Ursachen der U. V.-Durchlässigkeitsminderungen teilweise oder völlig zu beseitigen sind, kann erst nach Feststellung des Bestrahlungsprozesses beantwortet werden. Die vom Verfasser verfolgte und in der Literatur verzeichnete Tatsache, daß auch solche Gläser, in denen die Ferroformen nicht künstlich durch Zusätze gefördert wurden, ebenfalls, wenn auch nur mäßige U. V.-Durchlässigkeitsminderungen feststellen lassen, scheint dafür zu sprechen, daß verschiedene Ursachen vorliegen.

Valenz des Fe-Atomes.

Die Ferri-Ionen-Menge läßt sich in Gläsern im allgemeinen durch Oxydationsmittel nicht vermehren. Werden Reduktionsmittel ausgeschlossen, hängt die Fe-Valenz von der Erweichungstemperatur und der Glaszusammensetzung ab. Alkalikalkgläser sind dann am günstigsten u. v.-durchlässig, wenn die Ferro-Ionen gegenüber den Ferri-Ionen überwiegen und die Eisenmengen möglichst gering sind. Schon bei Lichtabschluß aufbewahrte Ferrosalzlösungen streben infolge des valenzungesättigten Lösungsmittels einem $\text{Fe}^{\text{II}} : \text{Fe}^{\text{III}}$ -Verhältnis zu, das analytisch nachweisbar wird. H_2O und Fe^{II} stellt somit ein instabiles System dar. Abgesehen von der II-Valenz des Fe-Atomes liegt die Unstabilitätsursache im Bau der Wassermolekeln. In der einfachen Molekel, H_2O , sind vier frei verfügbare Elektronen vorhanden. Parallelversuchen mit Ferrosalzen und Wasser, die das System einerseits der Dunkelreaktion überlassen, andererseits durch Rotlicht beeinflussen, erbringen den Beweis, daß Rotlicht die Umladung zur III-Valenz begünstigt. Wir kennen die Wärmeprozesse, bei denen das Fe-Atom bei entsprechender Sauerstoffgegenwart zu rotem bis grauschwarzem Fe_2O_3 mit nur gering geändertem spezif. Gewicht oxydiert. Oberhalb 1200° ist dessen Umsetzung zu allmählich sich anreichernden II. III-Formen verfolgbar. Ueber 1537° erfolgt schließ-

lich die Abspaltung von FeO. Einfacher sind FeO-Formen bei 1000° erreichbar, wenn ein Reduktionsmittel, beispielsweise Wasserstoff, zugegen ist. Daß bei Lichtprozessen Elektronen verschiedener Herkunft wirksam werden können, u. a.:

- a) durch frei verfügbare Valenzelektronen, erfaßt durch elektromagnetische Lichtwellen,
 - b) durch freie Elektronenstrahlen selbst,
- ist aus verschiedenen bekanntgewordenen Umsetzungen schließbar geworden.

Valenz als Funktion der Wellenlänge.

W. H. Ross¹⁾ weist darauf hin, daß Ferrisalze durch U.V.-Strahlung reduzierbar sind. A. Kailan²⁾ bestätigt dies bei βγ-Strahlung auch in Gegenwart von Rohrzucker, wobei längere Bestrahlungszeiten die Reaktionsgeschwindigkeit scheinbar erhöhen. Nach Jos. M. Eder³⁾ ist Ferriammoniumazetat bereits durch sichtbares Blau und Violett reduzierbar, auch Fe(OH)₃ zeigt im Violett reduzierende Beeinflussung. Hieraus folgt, daß die beiden, rechtsseitigen Spektralfarben, abgesehen von der erzielten Reaktionsgeschwindigkeit, die gleiche chemische Wirkung auslösen wie die anschließenden unsichtbaren Lichtstrahlen. Daß die Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender Frequenz im unsichtbaren Lichtgebiet zunimmt, ist im allgemeinen aus der ungleich rascheren Verfärbung verschiedener Bestrahlungsobjekte zu entnehmen.

Trotz des nicht vollständigen Bildes der Strahlungswirkungen ist festgestellt, daß der teilweise Elektronenabbau der Ferri-Ionen noch innerhalb des sichtbaren Lichtgebietes beginnt und mit weiterhin abnehmenden Wellenlängen rascher fortschreitet, und daß ferner dieser Abbau durch die Gegenwart von Reduktionsmitteln, beispielsweise organischen Substanzen, begünstigt wird. Wir finden andererseits auch die entstandenen Bestrahlungsergebnisse bei Ferroformen in wässrigen Lösungen und Gläsern ge-

ringer Eisenkonzentrationen durch Energieen ansteigender Wellenlängen wiederum zerstörbar.

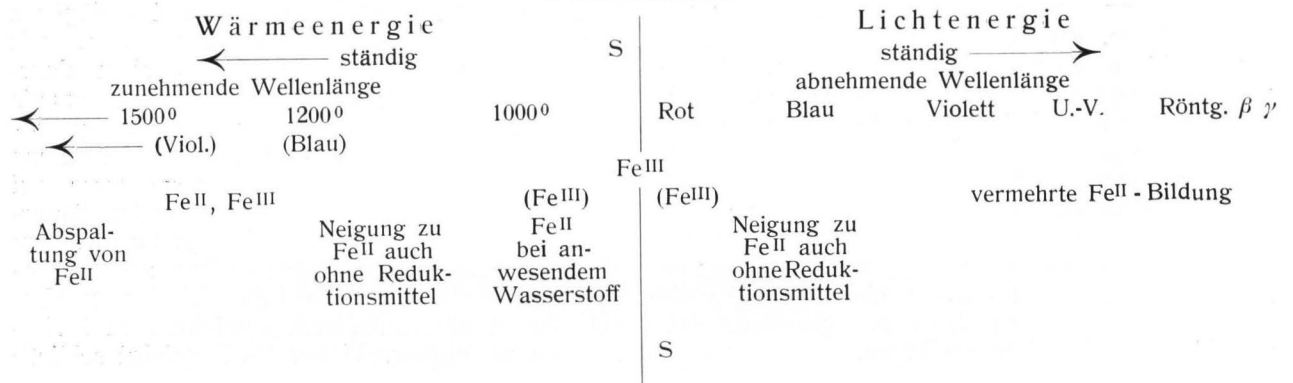
Stellen wir somit innerhalb des Wellenbereiches der Wärme- und Lichtwellen theoretisch eine spiegelnde Ebene SS auf, so finden wir beiderseits ähnliche Verhältnisse (s. Uebersicht).

Könnten wir kleinwelliges, unsichtbares Licht präzise wie Wärmewellen von einander trennen, wäre die rechte Skizzenhälfte aufschlußreicher. An Stelle der im ersten Abschnitt erhobenen Frage, ob es Mittel gibt, Redoxationen möglichst zu verhüten, finden wir bisher nur den Valenzabbau zum Fe^{II}, das U. V. günstiger als Fe^{III} hindurchläßt. Es ist kaum als Zufall zu werten, daß das Fe-Atom schon vom sichtbaren Licht chemisch beeinflusst ist. Es wird auch nicht Zufall sein, daß VIII-Valenz-Atome, zu denen das Fe gehört, sowie die VII-Valenz-Gruppe, in der u. a. das Chlor und Mangan eingereiht ist, schließlich auch die VI-Gruppe mit den eingereihten Elementen Schwefel und Sauerstoff in ähnlicher Weise beeinflussbar sind. Wir werden hier auf einen Atombau aufmerksam, der relativ hohe Elektronenzahlen aufweist. Andererseits sind in diesen Atomen Valenzelektronen vermutlich derart verteilt, daß sie schon durch Tageslichtwellenlängen erfaßt werden können.

βγ- und Röntgenstrahlen.

Wir kennen bei entsprechenden Lichtfrequenzen ausgliederbare, elementare Reaktionsprodukte. Von Metallen sind uns mit Sicherheit nur Hg und die Elemente der Edelmetallgruppe bekannt geworden. Die theoretisch gefolgerten Alkaliatomfärbungen konnten bisher nicht sichergestellt werden. Hält man an Beziehungen der Wellenlänge und der Elektronenzahl fest, so erscheint es uns selbstverständlich, daß Alkaliatomfärbungen nicht im großwelligem Tageslicht, sondern nur durch kleinwellige Strahlungen möglich werden könnten. Von Nichtmetallen sind bislich werden könnten. Von Nichtmetallen sind bisher sichergestellt: B, C, N, O, Cl, S, P, Si, Br, Se, As, J, dem sich auch nichtmetallischer H anreicht. Es sind Atome der III- bis VIII-Valenz-Gruppen. Sie stammen nachweislich von Anionenbestandteilen, die vorerst durch die metallische Zentralatomwirkung gebunden waren.

Uebersicht.



¹⁾ W. H. Ross, J. Amer. chem. Soc., 28 (1908), S. 768.
²⁾ A. Kailan, Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIb, 121 (1912), S. 1.
³⁾ Jos. M. Eder, Handb. Photogr., I. Bd., 3. T., S. 320.

Fragen wir nach der Ursache, wieso sie aus ihren Bindungen durch Lichtwellen ausgegliedert werden können, so sind theoretisch zwei Fälle möglich:

- a) infolge effektiver Spaltung einer Verbindung, somit durch Analyse,
- b) durch Abspaltung eines bereits hinreichend valenzbelasteten Molekularbaues.

Da bisher reine Säureanhydride nach den eigenen Bestrahlungsuntersuchungen keinerlei Veränderungen nachweisen ließen, diese jedoch dann nachweisbar wurden, sobald H_2O , mitunter nur in Form von Luftfeuchtigkeit, hinzutrat, ist eine einfache Zerlegung mit Sicherheit ausschließbar. Bestrahlungsveränderungen erfolgen erst dann, wenn sich vorerst chemisch ungebundene Metallbasen zu Salzen umladen und bei einer bestimmten Anionenstruktur Anionenbestandteile abspalteten. Es sei hier unter anderem auf das Verhalten des elementaren Arsens hingewiesen, das vorerst zur III-Valenz ionisiert, hierauf V-wertig wird und anschließend Anionenbestandteile in elementarer Form reduziert. Auch nur völlig valenzbelastete Silikatmolekeln gliedern nach vorangegangener Silikatumladung elementares Silizium aus. Ähnliches Verhalten können wir an Boraten, Phosphaten und Schwefelverbindungen feststellen. Nirgends waren Reduktionen ohne vorhergehende Valenzumstellungen nachweisbar. Wir sind somit dahin verwiesen, daß der Strahlenvorgang, der auf Grund seiner wirksamen Wellenlängen eine Reduktion bewirkt, bereits vorher einen Molekularbau antraf oder vollzog, der die ursprünglich angestrebte Valenzaufwertung verwirklicht hatte. Infolge weiterhin unzureichender Induktion werden leicht reduzierbare Anionenbestandteile ausgeschieden. Es ist nicht ausschließbar, daß überhaupt sämtliche ausgegliederten Spaltprodukte, unbekümmert darum, ob sie elementarer Natur oder valenzungesättigte Atomgruppen sind, reduzierte Anionanteile waren, zumal auch die Edelmetallgruppe labile Komplexbindungen eingeht.

Kationen und Anionen des Fe-Atomes.

Im Ferrit $Fe(FeO_2)_2$ mit dem Oxydverhältnis $FeO : 2Fe_2O_3$ tritt das Fe-Atom sowohl als Basen- wie als Säureanteil auf. Unter den Entstehungsumständen erscheint die polare Wirkung als natürliche Folge möglicher Valenzkräfte. Wird die Temperatur gesteigert, so gliedern infolge der Verbindungsneigung des Fe-Atomes nicht elementare Spaltprodukte, sondern II-Valenzformen aus. Der umgruppierte Molekularrest strebt unter den gegebenen Frequenzen Neuumladungen an, die Fe_2O_3 -Formen ergeben. Erfolgt keine Bindung an ein anderes Oxyd, so strebt die verbliebene Oxydbindung infolge neuerlicher $Fe : (FeO_2)_2$ -Umladung weiterer FeO-Abspaltung zu, bis eine nochmalige Umgruppierung infolge des sich einstellenden Reaktionsgleichgewichtes unmöglich wird. Die FeO-Aus-

gliederung ist eine Folge des gleichen Strahlenmechanismus, wie bei anderen chemischen Verhältnissen eben elementare Spaltprodukte reduziert werden. Da in Gläsern zwar H_2O -Molekeln fehlen, dafür aber ähnlich wirksame Oxydgruppen, wenn auch chemisch gebunden, vorliegen, können sie zu neuen Reaktionsergebnissen führen. Weil auch Alkalimetalle, sowie deren Oxyde mit Eisenoxyden durch Wärmeenergieen in Reaktion treten, sind auch lichtchemische Umsetzungen zwischen Alkali- und Eisenoxyden wahrscheinlich.

Wir kennen nicht nur gelb bis bräunliche Tageslichtfärbungen von As_2O_3 -behandelten Gläsern, sondern auch von arsenfreien, bei denen auch Sulfidfärbungen ausschließbar sind. Sie unterscheiden sich von arsenbehandelten vor allem dadurch, daß sie sich erst nach jahrelanger Belichtung farbig verändern. Mit Rücksicht auf die Anpassung des Fe-Atombaus mit seiner hohen Valenzelektronenzahl an die Wellenlängen des Tageslichtes ist auf Grund der oxydierenden Wirkung der Rotanteile des Tageslichtes eine effektive Reoxydation

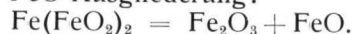


nur möglich, wenn der erforderliche Sauerstoff bereitsteht und die entsprechend lange Belichtungszeit eingehalten wird. Da Tageslichtwellen nicht in die Tiefe eindringen, ist vorerst mit einer Oberflächenfärbung zu rechnen; der erforderliche Sauerstoff könnte der Atmosphäre entnommen werden. Da vermutlich Blau, Violett und U.-V. infolge der geänderten Wellenlängen verschiedene Verfärbungsergebnisse (Sattwerte) ergäben, lägen gegenüber den ursprünglichen FeO-Mengen verschiedene $Fe_2O_3 : FeO$ -Gleichgewichte vor, wobei mit Rücksicht auf die geringen umgesetzten Fe-Mengen unentschieden bleibt, ob tatsächlich eine Vermehrung der Fe_2O_3 -Mengen erfolgt.

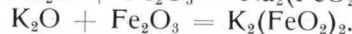
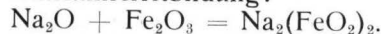
Das Problem der U.-V.-Durchlässigkeitsminderung der Gläser müßte deshalb nach wie vor unentschieden bleiben, wenn uns der Strahlungsmechanismus nicht eine naturgemäße Umsetzung der Strahlungsergebnisse nahelegte. Die braune Färbung des $NaFeO_2$ bzw. $KFeO_2$, herstellbar aus Alkali und Eisenoxyd, ist die naheliegendste Erklärung der Veränderung u.-v.-durchlässiger Gläser, und zwar auch dann, wenn das Alkaliferrit vorher im Glase nicht anwesend war. Der Verfärbungsvorgang wird durch zwei Vorgänge erklärbar.

Das $Fe^{II} : Fe^{III}$ -Gleichgewicht, abhängig von der Glaszusammensetzung, der Fe-Konzentration und den verwendeten Wellenlängen, bewirkt:

1. FeO-Ausgliederung:



2. Natriumferritbildung:



Die Färbungsänderung grünlichblauer bis bläulicher Kantendurchsichten u.-v.-durchlässiger

Gläser gegen Gelb bis Bräunlich ist somit zunächst auf zwei Umstände zurückführbar:

- a) auf neu entstandene FeO-Formen und Neuumladungen zu $\text{Na}_2(\text{FeO}_2)_2$ bzw. $\text{K}_2(\text{FeO}_2)_2$,
- b) auf die gegenüber der ursprünglichen Glasmasse geändert eingegliederten Umladungs- und Spaltprodukte, von denen Alkaliferrit die U.V.-Durchlässigkeit hemmt.

Da schließlich der Strahlungsvorgang die Glasmasse auch in anderer Hinsicht strukturell und chemisch verändert, vor allen enthaltene Alkalimonosilikate zu höheren Silikatformen umlädt, gelöste bzw. adsorbierte SiO_2 -Formen unter Abspaltung elementaren Siliziums Gelb- bis Braunfärbungen ergeben, ist die Alterung u.v.-durchlässiger Gläser ein kompliziertes Uebel, dem völlig zu steuern schon aus dem Grund aussichtslos ist, weil selbst beste Quarzglasgläser sich infolge der anwesenden geringen Alkalibasen strukturell und chemisch durch Silikatreduktionen braun verändern. Die Graufärbung dagegen ist die Folge des Umladungsprozesses einfacher Silikate. Es kann sich somit nur darum handeln, die U.V.-Durchlässigkeitsminderung auf eine möglichst günstige Mittellinie zurückzudrängen, was durch die Berücksichtigung folgender Umstände möglich ist:

- a) Meidung stark basischer Glaszusammensetzungen und höherer Eisenkonzentrationen, die Alkaliferritbildungen förderlich sind,
- b) Meidung allzugroßer SiO_2 -Konzentration, die den gelb- bis braunrauchigen Silikatverfärbungen Vorschub leistet,
- c) Vermeidung komplizierter Glaszusammensetzungen, die strahlenchemische Umsetzungen fördern.

Zusammenfassung.

Es werden Valenzänderungen des Eisenatoms als Funktionen der Wärme- und Lichtwirkungen besprochen und die Lichteinwirkung mit der leichter kontrollierbaren Wärmewirkung verglichen. Infolge der reduzierenden Lichtwirkung, beginnend bei den rechtsseitig gelegenen letzten zwei Spektralfarben, erstreckt sich der gleiche Einfluß auf die Eisen-Ionen auch in das Gebiet der unsichtbaren Lichtstrahlen. Eine Aufwertung zweiwertiger Eisen-Ionen durch U.V.-Einfluß, wie er bisher bei u.v.-durchlässigen Gläsern nur auf Grund der Färbungsveränderung angenommen wird, erscheint **ausschließbar**. Für den Färbungsvorgang waren vor allem zwei Ursachen anzunehmen, die auch gleichzeitig die U.V.-Durchlässigkeitsminderung zu erklären vermögen. Es unterliegen primär die oxydischen Eisenbindungen derart einem Umladungsvorgang, daß nach quantitativ stabilisiertem $\text{Fe}^{II,III}$ -Aufbau FeO-Ausgliederungen deshalb erfolgen, weil die gegebenen Verhältnisse bereits hinreichend valenzbelastete Molekularstrukturen bedingen und der fortgesetzte Strahleneinfluß nur zur Abspaltung von valenzreduzierten FeO-Ausgliederungsformen führen kann. Dieser Spaltungsvorgang führt sekundär zu Alkalioxyd eisenoxydumladungen, die für den Farbumschlag gegen Braun und Gelb verantwortlich zu machen sind.

Da auch andere im Glas anwesende Komponenten, wie Monosilikate und locker gebundene oder gelöst vorkommende SiO_2 -Formen, dem Bestrahlungsvorgang unterliegen, ist die Alterung u.v.-durchlässiger Gläser ein kompliziertes Uebel, das nie völlig vermeidbar, sondern nur auf ein Mindestmaß zurückführbar ist. (8216)

DK 691.6.028.24 : 659.157.26

Das Glas als Gestalter am Schaufenster und im Verkaufsraum.

Von Architekt Helmut Hille, TWB, Zittau.

(Eingegangen 9. Dezember 1933.)

Schaufenster und Verkaufsraum sind die Sprachrohre des Geschäftsmannes. Die Stimmen dieser Sprachrohre müssen klar und rein und alles zu Sagende schnell und klar vermitteln, um die Kauflust zu wecken. Neben der ausgelegten Ware liegt der Wert in einer künstlerischen individuellen Werbeform, die von den Vorübergehenden und den Ladenbesuchern gleich packend empfunden werden muß.

Hierzu müssen Baustoffe dienstbar gemacht werden, welche die Farben der vornehmen Werbekunst wirksam unterstützen, ja ihre Werbekunst überhaupt erst möglich machen. Der Baustoff muß der Gestaltung Möglichkeiten schaffen, die Werbeidee von der edelsten Zartheit bis zur herbsten Robustheit mit unendlichen Zwischenstufen Geltung zu verschaffen. Diesen gestaltenden Baustoff finden wir im Glas. Wohl ist das Glas infolge seiner Mate-

rialzusammensetzung ein starrer Stoff; er hilft aber in seiner Anwendung durch die wohlthuende Weichheit der Linienführung eine reine Werbeform schaffen. So wird eine Glasarchitektur zur Wirklichkeit, die bis vor kurzem noch dichterische Utopie war, denn aus der kleinen Butzenscheibe wandelte sich das Glas bis zur großen ungeteilten Spiegelglasscheibe.

Das Glas als Baustoff ist wohl an sich raumabschließend, aber dennoch in seiner Anordnung raumöffnend, leicht und weselos. Das Glas verändert das Gesicht der neuen Architektur durchaus und gestattet der Gestaltung, dem veränderten Raumgefühl der neuen Architektur entgegen zu kommen. So ist das Glas heute zu einem Baustoff von feiner Zusammensetzung und Reinheit geworden, dessen vielseitige Verwendungsmöglichkeit zur Werbegestaltung vom Architekten und Handwerker ausgenutzt werden.