

deutschen und internationalen Güterverkehr und macht deutlich, daß Glas als Werkstoff eine besondere Rolle spielt. In welchem Umfange es diese Funktionen zu erweitern berufen ist, ist weniger eine technische, als eine wirtschaftliche Frage, insonderheit eine allgemein wirtschaftliche und betriebswirtschaftliche. Technisch liegen die Verhältnisse für die Erzeugung jedweder Glas-sorten nicht ungünstig. Deutschland verfügt über einen handwerklich und industriell gut geschulten Arbeiterstamm. Die zur Glaserzeugung erforderlichen Betriebsmittel sind nicht voll ausgenutzt und können ohne besondere Schwierigkeiten modernisiert werden. Die Mechanisierung kann bei gutem Willen und Verständigung zwischen Maschinenbau und Glashütten zufriedenstellend gelöst werden. Unsere Forschung und Wissenschaft sind in der Lage, vorwärtsstrebende Betriebe mit Rat und Tat zu unterstützen. Die deutsche Glastechnologie ist auf eine gesteigerte Erzeugung und Anwendung des Werkstoffes Glas vorbereitet. Es bedarf nur des wirtschaftlichen Impulses, um diese Bereitschaft auf die Ebene des Absatzes zu übertragen.

Die Anforderungen, die sich für die Betriebstechnik ergeben, sind allerdings keine geringen. Für zahlreiche Kleinbetriebe, ganz besonders in der Hohlglasindustrie, wird es schwer fallen, nach langjähriger Ablehnung der Technik und Forschung sich auf gehobene Leistungen umzustellen. Es wurde gezeigt, daß z. B. die Leistung je Arbeiter in der amerikanischen Hohl- und Preßglasindustrie 4- bis 5mal so hoch ist als bei uns infolge einer weitgehenden Mechanisierung. Letztere hat freilich in Amerika ihren Antrieb in erster Linie vom Verbrauch erhalten. Aber es ging in der amerikanischen Glasindustrie wie überall dort, wo die Verbrauchsausdehnung die Industrie zu einer Mechanisierung ihrer Betriebe veranlaßte; es kam zu Ueberkapazitäten, deren Ausfüllung ein neues Ziel der Absatzpolitik wurde. An die Stelle der Bedarfsdeckung trat die Bedarfsweckung. In dieser Richtung hat die amerikanische Glasindustrie, wie ja auch der außerordentlich hohe Hohlglasverbrauch zeigt, Großes geleistet. Bei uns liegen diese Verhältnisse

anders, da wir die Ausdehnung der Kapazitäten allein unter dem Gesichtspunkt der volkswirtschaftlichen Zweckmäßigkeit behandeln können. Gerade unter diesem volkswirtschaftlichen Gesichtspunkt erweist es sich jedoch als ein besonders günstiger Umstand, daß Glas ein deutscher Werkstoff ist, der auf unabhängigen Rohstoffversorgungsgrundlagen aufbaut.

Es wird Aufgabe berufener Stellen sein, zu untersuchen, warum Verbrauch und Leistungen in den einzelnen Fachgruppen der deutschen Glasindustrie so große Abweichungen aufweisen. In den verschiedenen Ländern, ganz besonders aber in den Vereinigten Staaten von Nordamerika, sind die Verbrauchsbedingungen so verschieden von den unsrigen, daß zur Ermittlung von Vergleichsmaßstäben eine besondere Studie notwendig wäre. Schon zu Beginn der Ausführungen wurde auf die mangelhafte Statistik für Glas in Deutschland und in anderen Ländern hinsichtlich der Erzeugung, Art und Größe der Betriebsmittel, Zahl und Leistung der aufgestellten Maschinen u. a. m. hingewiesen. Amerika steht als größter Glasproduzent der Welt mit der Offenheit seiner Angaben bis zu den kleinsten Einzelheiten vorbildlich da. Wohl nimmt Deutschland mit seiner Glasproduktion von 10% der Weltproduktion die dritte Stelle ein. Hinsichtlich der Erzeugung je Arbeiter, wie des Verbrauches je Kopf seiner Bevölkerung steht es teilweise hinter den übrigen Erzeugungsländern, und das ist eine Erscheinung, die auch nicht auf der Kostenseite dadurch überdeckt wird, daß diese deutschen Verbrauchs- und Leistungsmengen sich teilweise aus hochwertigeren Erzeugnissen zusammensetzen. Glas kann, wie aus den Wertkennziffern zu ersehen ist, außerordentlich hohe Stufen der Veredelung erreichen, und das gibt uns den Fingerzeig, daß sowohl die veredelnde Handarbeit, ebenso wie die mechanisierte Massenerzeugung in gleicher Weise gepflegt und angesetzt werden müssen, zumal wenn — und damit kann man diese Feststellungen schließen — die Rohstoffgrundlagen gerade in unserer Zeit eine so ideale Voraussetzung dafür bieten. (12 423)

DK 535.33-1 : 539.26 : 546.284 : 666.11

Ultrarotes Spektrum und Struktur von Silikaten und Gläsern.

Von Dr. F. Matossi, Berlin.

(Vortrag bei der 21. Glastechnischen Tagung, Berlin, 17. Februar 1938.)

Die Kristallstruktur der Silikate ist im wesentlichen bestimmt durch die tetraedische SiO_4 -Gruppe, die teils isoliert auftritt, teils durch 1 bis 4 gemeinsame Sauerstoffatome mit anderen SiO_4 -Gruppen verknüpft ist. Demgemäß ist das ultrarote Spektrum das eines SiO_4 -Tetraeders, wobei der Grad der Verknüpfung in einer systematischen Verschiebung der Lage des Reflexionsmaximums bei etwa 10μ zum Ausdruck kommt. Eine charakteristische Art der Verknüpfung von 4 bis 6 SiO_4 -Gruppen zu Ringen prägt sich im Spektrum in einer „Ringbande“ bei etwa $12,5 \mu$ aus. Da in den Silikatgläsern ebenfalls die SiO_4 -Gruppen für die Struktur maßgebend sind, ist das Spektrum der Gläser dem der Silikate analog. Das Spektrum des Quarzglas enthält wie das des kristallinen Quarzes die Ringbande. Die Analogie geht also über die gemeinsame einzelne SiO_4 -Gruppe hinaus. Daraus wird auf die Existenz von „Kristalliten“ im Quarzglas geschlossen.

Es soll hier über Versuche berichtet werden, welche die Methodik des ultraroten Spektralbereichs für Fragen der Glasphysik auszunutzen streben, und zwar besonders für Fragen über den atomaren Aufbau von Gläsern. Es sei zunächst ein kurzer Ueberblick darüber gestattet, wie es überhaupt möglich ist, aus dem Verhalten von Stoffen gegenüber ultraroter Strahlung, insbesondere aus dem Reflexionsvermögen für diese langwellige Strahlung, Schlüsse auf die Molekülstruktur dieser Substanzen zu ziehen. Man kann sich dies anschaulich so klar machen:

Die ultrarote Strahlung ist in der Lage, die elektrisch geladenen Atome eines Moleküls unmittelbar in Bewegung zu setzen, während das für die viel schnelleren Lichtschwingungen nicht möglich ist. Diese greifen direkt nur an den in der Außenhülle der Atome vorhandenen Elektronen an, und nur mittelbar, durch sehr subtile Untersuchungen über Fluoreszenz und Bandenspektren, sind molekulare Eigenschaften feststellbar.

Die Moleküle, die von der ultraroten Strahlung zu gegenseitigen Schwingungen ihrer Atome angeregt werden, werden dabei als Punktsysteme aufgefaßt,

deren einzelne Teilchen durch quasielastische Kräfte zusammengehalten werden. Diese Punktsysteme besitzen, wie jedes schwingungsfähige Gebilde, gewisse Resonanzfrequenzen. Stimmt die Frequenz der einfallenden Strahlung mit einer solchen überein, so hat das Absorptionsspektrum bei dieser Frequenz bzw. Wellenlänge einen Höchstwert. Bei festen Körpern bedeutet das aber gleichzeitig einen Höchstwert des Reflexionsvermögens. Aus den Reflexionsspektren bestimmt man daher Frequenz und Intensität der Resonanzstellen, der sogenannten Eigenschwingungen.

Nun hängt die Zahl und Intensität der Eigenschwingungen im wesentlichen von der Gestalt des schwingenden Punktsystems ab, also von der Anzahl der Atome im Molekül und von dessen Symmetrieeigenschaften. Je mehr Atome, um so mehr Resonanzfrequenzen sind vorhanden. Bei symmetrischem Aufbau des Moleküls können aber einige von ihnen zusammenfallen, und zwar um so mehr, je symmetrischer das betreffende Molekül ist. Man denke z. B. an ein fünfatomiges Tetraedermolekül XY_4 , etwa an die in den Silikaten auftretende SiO_4 -Gruppe, wo also die O-Atome in den Ecken eines Tetraeders sitzen, dessen Zentrum von Si eingenommen wird. Hier sollten bei regelmäßiger Gestalt des Tetraeders neun Eigenschwingungen vorhanden sein, die sich für das hochsymmetrische reguläre Tetraeder auf vier reduzieren, von denen zwei „aktiv“ und zwei „inaktiv“ sind. Das bedeutet, daß nur zwei im Spektrum unmittelbar als Höchstwerte zu erkennen sind; die inaktiven müssen im allgemeinen mittelbar bestimmt werden. Zu den inaktiven Schwingungen gehört die Pulsation des Tetraeders, bei der die Außenatome radial auf das Zentralatom zu oder von ihm weg schwingen, wobei die reguläre Symmetrie dauernd erhalten bleibt. Es soll aber gleich erwähnt werden, daß bei Silikaten diese inaktive Pulsation unter Umständen doch im Spektrum direkt sichtbar werden kann.

In der eben an einem Beispiel angedeuteten Weise sind also Zahl und Intensität der Eigenschwingungen durch die Gestalt der Molekel bedingt, so daß das Studium des ultraroten Spektrums die Molekülstruktur zu bestimmen gestattet, wenigstens grundsätzlich, wenn auch die praktische Auswertung nicht immer vollkommen möglich ist. Diese am Einzelmolekül erläuterte Betrachtungsweise läßt sich, wie die Erfahrung gelehrt hat, auf in sich fest gebundene Atomgruppen innerhalb des Gefüges eines Kristallgitters ohne weiteres übertragen.

Wir wenden uns nun dem Spektrum der Silikate zu, das auch die Grundlage für die Besprechung der Silikatgläser abgibt. Hier sind die Verhältnisse insofern kompliziert, als bekanntlich die SiO_4 -Gruppen, aus denen alle Silikate aufgebaut sind, in den meisten Silikaten durch gemeinsame Sauerstoffatome mehr oder weniger miteinander gekoppelt sind. Nur in den Orthosilikaten sind die SiO_4 -Tetraeder völlig isoliert voneinander (Inselstrukturen wie Zirkon). In den anderen Strukturtypen sind einem Silizium weniger als vier Sauerstoffatome zugeordnet, so daß das Si:O-Verhältnis von 1:4 bei den Inselstrukturen bis zu 1:2 bei idealer räumlicher Verknüpfung variieren kann: Im Quarz ist jedes O zwei SiO_4 -Gruppen gemeinsam, auf ein Si kommen $\frac{1}{2}$ oder zwei O-Atome.

Dieser Aufbau der Silikate aus SiO_4 -Tetraedern mit gemeinsamen Sauerstoffatomen bestimmt nun auch in

charakteristischer Weise das Reflexionsspektrum¹⁾. Es sind für alle Silikate die beiden optisch aktiven Eigenfrequenzen eines regulären Tetraeders im Reflexionsspektrum zu erkennen. Sie liegen bei etwa 9 bis 11 μ und 17 bis 20 μ (vgl. Bild 1).

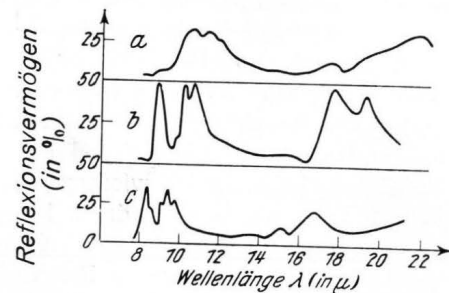


Bild 1. Reflexionsspektrum von Silikaten.

a) Titanit (Inselstruktur), b) Diopsid (Kettenstruktur),
c) Albit (Raumnetzstruktur).

(Entnommen aus Phys. Z., 35 (1934), S. 650.)

Typisch dafür, ob im Gitter isolierte oder irgendwie verknüpfte Tetraeder vorhanden sind, ist die Lage der kurzwelligen Bande. Sie verschiebt sich systematisch zu kürzeren Wellen, wenn man zu höherpolymeren Silikatstufen übergeht. Diese Zunahme der Frequenz mit wachsender gegenseitiger Verknüpfung schien bisher unerklärlich, da man in Analogie zu den Verhältnissen bei polymerisierten Molekülen, wie beim Wasser, den umgekehrten Gang erwartet hätte.

Mir scheint aber folgende Deutung des bei den Silikaten beobachteten Verhaltens nicht unwahrscheinlich zu sein: Es ist bekannt, daß die inneren Frequenzen eines Ions, etwa des Karbonat-Ions, nicht völlig unabhängig vom Kation sind, sondern daß die Frequenz um so geringer wird, je schwerer das Kation des betreffenden Salzes ist. Ein ganz analoger Gang der Frequenzen ist zu beobachten bei den Silikaten mit isolierten SiO_4 -Gruppen. Die größte Wellenlänge findet man bei Eisen- und Zirkonsilikaten, die kleinste bei Magnesium- und Aluminiumsilikaten. Je besser nun die SiO_4 -Tetraeder untereinander verknüpft sind, um so mehr kapseln sich sozusagen die SiO_4 -Gruppen gegen die Einwirkung der äußeren Ionen ab, so daß die Beeinflussung der Frequenz durch das Kation allmählich verschwindet, wenn man zu Raumnetzstrukturen übergeht. Die größte Annäherung an das Verhalten eines freien SiO_4 -Tetraeders und damit die höchste Frequenz wäre also tatsächlich nicht bei den Inselstrukturen, sondern bei idealer räumlicher Verknüpfung wie im Quarz zu suchen.

Die inaktiven Schwingungen fehlen natürlich im Reflexionsspektrum. Nach den Erfahrungen bei anderen Tetraedermolekülen und auf Grund theoretischer Rechnungen, auf die ich hier nicht eingehe, sind sie bei etwa 12 μ und 25 μ zu erwarten. Die Frequenz der Pulsation haben wir kürzlich auf indirekte Weise erhalten, und zwar aus Kombinationsfrequenzen einer aktiven mit einer inaktiven Frequenz²⁾. Tatsächlich konnte so bei einigen Silikaten die Wellenlänge der inaktiven Pulsation zu etwa 12 bis 13 μ bestimmt werden.

¹⁾ Cl. Schaefer, F. Matossi u. K. Wirtz, Z. Phys., 89 (1934), S. 210—233. (Ref. Glastechn. Ber., 16 (1938), H. 3, S. 100.) F. Matossi u. H. Krüger, Z. Phys., 99 (1936), S. 1.

²⁾ F. Matossi u. O. Bronder; erscheint demnächst in der Z. Phys.

Die Pulsation wird nach unseren Erfahrungen aktiviert, ist daher als Reflexionsmaximum erkennbar, bei allen solchen Silikaten, die eine ausgesprochen ringförmige Koppelung von SiO_4 -Tetraedern aufweisen, wie man es im Spektrum von Benitoit, Beryll, Apophyllit und Quarz beobachtet, deren Spektrum ein deutliches Reflexionsmaximum bei etwa $12,5 \mu$ aufweist. Die $12,5 \mu$ -Bande kann geradezu als charakteristisches Kennzeichen für Ringstrukturen angesehen werden. Diese rein empirische Feststellung ist auch für die Glasspektren von Bedeutung. Ein Beispiel für das Auftreten der Ringbande ist in Bild 2 wiedergegeben.

Das Spektrum kann nun noch dadurch komplizierter werden, daß noch andere Polyeder als Strukturelemente auftreten. So führen AlO_6 -Oktaeder zu Reflexionshöchstwerten zwischen 14 und 18μ . Ebenso geben BeO_4 - und BO_4 -Gruppen charakteristische Maxima. Das AlO_4 -

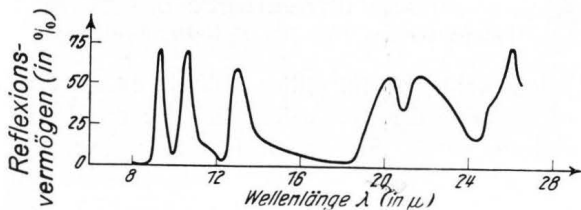


Bild 2. Reflexionsspektrum von Benitoit. („Ringbande“ bei 13μ .)

Tetraeder, bei dem das Al das Si isomorph vertritt, liefert keine neuen Maxima, da die Massen von Al und Si etwa gleich sind.

Im Anschluß an diese Untersuchungen, von denen ich nur die hauptsächlichsten Ergebnisse darlegte, haben wir uns den Silikatgläsern zugewandt, in deren atomarer Struktur ebenfalls die SiO_4 -Gruppe maßgebend beteiligt ist. Durch das Entgegenkommen der Firma Schott u. Gen. standen uns einige zwanzig Schottische Gläser von bekannter Zusammensetzung zur Verfügung (Alkali-, Barium-, Blei-, Bor-Silikatgläser), außerdem auch zwei silikatroie Gläser.

Bevor ich auf die Struktur genauer eingehe, möchte ich zunächst die Hauptzüge des Glasspektrums an Hand einiger Beispiele kurz besprechen³⁾.

Wegen des Vorhandenseins der SiO_4 -Gruppe in den Gläsern überrascht es nicht, daß die Reflexionsspektren der Gläser dieselben beiden aktiven Eigenfrequenzen der SiO_4 -Gruppe erkennen lassen wie bei den Silikaten selbst, nur verwaschener (Bild 3). Die kurzwellige Bande liegt im allgemeinen etwa an derselben Stelle wie bei Silikaten mit räumlich verknüpften Tetraedern, also bei sehr kurzen Wellen, bei 9 bis $9,5 \mu$. Dies ist nicht verwunderlich, da tatsächlich sich gerade diese Silikate leicht zu Gläsern schmelzen lassen, während das bei Silikaten mit Inselstrukturen nicht oder nur schwer möglich ist.

Die Analogie der Silikatgläser zu den Silikaten ist auch insofern vorhanden, als eine Verschiebung der kurzwelligen Bande beobachtet wird, wenn der Gehalt an anderen Atomen variiert wird. Je größer und je zahlreicher die eingefügten Atome sind, um so größer ist die Wellenlänge. Auf die Masse kommt es dabei, wie vergleichende Versuche gelehrt haben, weniger an als auf die Zahl und Größe der Fremd-Ionen. Diese Verschiebung ist am Beispiel der Bariumgläser der Tafel 1

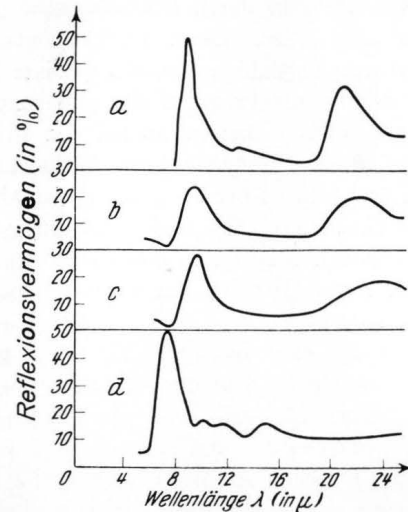


Bild 3. Reflexionsspektrum von Gläsern.

a = Quarzglas, b = Kaliumglas, c = Bariumglas, d = Silikatroies Borglas.

zu entnehmen; sie ist aber auch bei den anderen Silikatgläsern vorhanden.

Tafel 1.

Reflexionsmaxima der Silizium-Barium-Gläser.

Verhältnis $\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2$	λ max (μ)
0,42	9,37
0,62	9,59
1,05	9,67
1,36	10,4

Die Deutung dieser Verschiebung ist dieselbe wie für die Silikate: Je mehr und je größere Fremdatome zugemischt werden, um so geringer ist die Möglichkeit zu einer idealen Verkettung der SiO_4 -Gruppen; dem entspricht wie bei den Silikaten eine systematische Vergrößerung der Wellenlänge, die u. U. bis zu dem Wert für Inselstrukturen (isolierte Tetraeder) ansteigen kann. Besonders bemerkenswert ist dies bei einem Glas mit derselben Bruttozusammensetzung wie der eines Granats, also bei einem Orthosilikat. Der Reflexionshöchstwert liegt dort bei $10,3 \mu$ und entspricht genau der Lage des ersten Reflexionsmaximums des kristallisierten Granats. Schon das läßt erkennen, daß über die gemeinsame Existenz der SiO_4 -Gruppen hinaus engere Beziehungen zur Struktur der Silikate vorhanden sein müssen. Man wird in diesem Glas wahrscheinlich keine räumlich verknüpften, sondern nahezu isolierte SiO_4 -Gruppen vor sich haben. Dasselbe gilt für Blei-Silikatgläser mit großem Bleigehalt, bei denen schon aus räumlichen Gründen die SiO_4 -Tetraeder kein zusammenhängendes Gerüst bilden können.

In einem siliziumfreien Glas fehlen natürlich die SiO_4 -Banden, und es treten neue auf, die anderen Oxyden entsprechen, z. B. in Borgläsern (vgl. Bild 3). Die neuen Banden entsprechen dem Boroxyd. Ueber den Aufbau der Borverbindungen ist zwar noch wenig bekannt; man weiß aber, daß viele von ihnen, insbesondere das glasbildende Oxyd B_2O_3 , aus BO_3 -Gruppen in Form gleichseitiger Dreiecke aufgebaut sind, die ähnlich wie in den Silikaten verkoppelt sind, und zwar derart, daß alle O-Atome je 2 BO_3 -Gruppen gemeinsam sind. Es ist daher bemerkenswert, daß die Höchstwerte des Borglases bei $7,3; 11,5 \mu$ und 15μ mit den drei aktiven Eigenfrequenzen, die ein ebenes Dreiecksmodell der BO_3 -Gruppe haben muß, identifiziert werden können. Die schwache Bande bei

³⁾ F. Matossi u. H. Bluschke, Z. Phys., 108 (1938), S. 295; F. Matossi, Z. techn. Phys., 18 (1937), S. 585.

10 μ könnte man vielleicht der infolge der Ringbildung der BO_3 -Gruppen aktivierten Pulsation des BO_3 -Dreiecks zuordnen. Da wir aber das Verhalten der siliziumfreien Borgläser noch nicht systematisch untersuchen konnten, sind diese Behauptungen noch keineswegs sichergestellt.

Nach den eben beschriebenen Versuchsergebnissen ist es wohl einleuchtend, daß man engere Beziehungen zwischen dem atomaren Aufbau der Silikatgläser und dem der kristallisierten Silikate erwarten muß. Tatsächlich ist man zu diesem Schluß schon auf Grund anderer, hauptsächlich röntgenographischer Untersuchungsverfahren gekommen. Man hat sich bezüglich der Struktur der Gläser im wesentlichen zwei Auffassungen gebildet. Die für uns wichtigen Behauptungen der beiden Strukturhypothesen, der Netzwerkhypothese von Zachariasen und der Kristallithypothese, sind die folgenden.

Die Netzwerkhypothese nimmt im Glas ein einheitliches, überall in gleicher Weise zusammenhängendes, aber völlig unperiodisches Atomgitter an. Nur gewisse Radikale, wie die SiO_4 -Gruppe, sollen in diesem Gitter als regelmäßige Bausteine auftreten. Das Atomgitter der Silikatgläser sei demnach aufgebaut aus einem Gerüst von regulären SiO_4 -Tetraedern, die durch gemeinsame O-Atome miteinander zu einem unregelmäßigen räumlichen Netzwerk verknüpft sind. Die übrigen Atome, die keine festen O-Polyeder bilden, sind in dieses Gerüst ungeordnet eingelagert.

Man erkennt ohne weiteres die Analogie zu der Struktur der Silikate selbst. Während im kristallisierten Silikat die Verknüpfung der SiO_4 -Gruppen zu regelmäßigen periodischen Raumgittern erfolgt, ist hier die Verknüpfung eben völlig unregelmäßig. Mit dieser Auffassung ist es Zachariasen mit großem Erfolg gelungen, Regeln über die Möglichkeit der Bildung von Gläsern aus Oxyden aufzustellen, die sich an der Erfahrung gut bewährt haben. Kurz gesagt, die glasbildenden Oxyde müssen eine solche Struktur haben, bei der es möglich ist, die regelmäßige Verknüpfung zu einer unperiodischen zu deformieren, ohne daß der Grundbaustein, also in unserem Falle das SiO_4 -Tetraeder, mit deformiert wird. Für die Oxyde SiO_2 und B_2O_3 ist das gerade in ausgezeichnetem Maß der Fall.

Eine noch deutlichere Analogie zwischen Glas- und Silikatstruktur ist nach der zweiten Hypothese zu erwarten. Nach dieser, der Kristallitauffassung, sollen nämlich die Gläser aus kleinen Bezirken aufgebaut sein, die mehr oder weniger kristallähnlichen Gitteraufbau haben. Diese nahezu regelmäßig gebauten Kristallite seien ihrerseits in ungeordneter Weise gegeneinander verlagert, so daß der amorphe Charakter des Glases nur im Mittel über größere Gebiete gewahrt bleibt. Die Kristallite sind dabei natürlich nicht als scharf begrenzte Gebilde aufzufassen; in ihren Randgebieten ist der Gitteraufbau als stark gestört vorauszusetzen, während in ihrem Innern nur leichte Deformationen des ursprünglichen Kristallgitters vorhanden sein werden; eine völlig undeformierte Struktur ist jedenfalls nicht anzunehmen. Auf Grund röntgenographischer Untersuchungen umfassen die ungestörten Bezirke wenige Basiszellen der entsprechenden Kristallstruktur⁴⁾. Die bisher erwähnten Tat-

sachen aus dem ultraroten Spektrum der Gläser lassen nun keine Entscheidung zwischen Netzwerk- und Kristallitauffassung zu, da ja beide die Existenz der SiO_4 -Gruppe im Glas annehmen und unsere Erfahrung darüber hinaus noch nichts aussagen konnte.

Eine Möglichkeit, mit Hilfe der ultraroten Spektren doch eine Entscheidung zu treffen, scheint aber durch folgende Ueberlegungen gegeben zu sein: Bei einem — abgesehen von den einzelnen regulären SiO_4 -Tetraedern selbst — völlig regellosen statistischen Aufbau des Gitters kann man nicht erwarten, daß solche Eigenschwingungen auftreten, die im Spektrum der Silikate nicht der SiO_4 -Gruppe selbst zugeordnet wurden, sondern die einer regelmäßigen charakteristischen Verknüpfung dieser Gruppen entsprechen, oder die anderen Polyedern angehören. Hierzu gehören die „Ringbande“ bei 12,5 μ , die, wie oben erwähnt ist, nur vorhanden ist bei ringförmiger Verknüpfung der SiO_4 -Gruppen, und die „Oktaederbande“ des AlO_6 -Oktaeders. Sind dagegen im Glas Teilgebiete vorhanden, in denen sich die im Kristallgitter auftretenden Strukturelemente ungestört oder nur leicht deformiert ausbilden können, dann darf man das Auftreten solcher Verknüpfungsbanden voraussagen.

Die meisten Silikatgläser entsprechen ihrer Zusammensetzung nach solchen Silikaten, die keine besondere Merkmale der Verknüpfung besitzen, die sich im Spektrum ausweisen. Es können daher keine zusätzlichen Banden auftreten. Anders beim Quarzglas (Bild 3). Tatsächlich beobachtet man in diesem eindeutig die Ringbande bei 12,5 μ , wie sie ebenso im kristallinen Quarz auftritt, wo sie natürlich schärfer ist. Das charakteristische Verknüpfungsmerkmal der Quarzstruktur, die Existenz eines Ringes aus SiO_4 -Tetraedern, ist demnach im Glas nicht völlig unterdrückt, so daß die Kristallitauffassung mit der Analyse des ultraroten Spektrums besser verträglich zu sein scheint als die Netzwerkhypothese. Weitergehende Aussagen, etwa über die Größe der Kristallite oder den Grad der Deformation ihrer Gitter lassen sich zunächst nicht aus dem ultraroten Spektrum ablesen.

Es ist natürlich nicht ausgeschlossen, daß Quarzglas gerade ein Sonderfall wäre, der nicht typisch zu sein brauchte für die Glasstruktur im allgemeinen. Es war uns leider noch nicht möglich, ein Quarzglas zu untersuchen, bei dem wir sicher sind, daß es bei sehr hoher Temperatur durchgeschmolzen wurde. Auch müssen weitere Spektren von solchen Gläsern untersucht werden, deren Zusammensetzung kristallisierten Silikaten entspricht. Ich erinnere aber daran, daß der kurzweilige Höchstwert von manchen Silikatgläsern bei einer Wellenlänge lag, die charakteristisch für isolierte SiO_4 -Gruppen ist. Man kann hier also sicher nicht von einem räumlichen Netzwerk von SiO_4 -Tetraedern reden, wie es nach Zachariasen der Fall sein müßte.

Mit der Netzwerkhypothese in ihrer reinen Form könnte man unsere Beobachtungen, insbesondere die an Quarzglas, wohl nur dann in Einklang bringen, wenn die Glasgitter als Ganze nur leicht deformierte Kristallgitter wären. Es dürfte aber schwierig sein, mit dieser Annahme die grundlegenden Unterschiede in den thermischen Eigenschaften von Kristall und Glas zu vereinigen. Man kann wohl auch nicht die Tatsache heranziehen, daß selbst bei statistischer Verteilung schon durch

⁴⁾ N. Valenkov u. E. Poray-Koshitz, Z. Kristallogr., 95 (1936), S. 195—229. (Ref. Glastechn. Ber., 15 (1937), S. 243.)

die endliche Raumerfüllung der SiO_4 -Gruppen eine gewisse Ordnung hervorgerufen wird. Diese ist nur für die allernächste Umgebung einer SiO_4 -Gruppe vorhanden und genügt nicht zur Deutung der Versuchsergebnisse, da eine ganz bestimmte Ordnung gefordert wird.

Eine völlige Verwerfung der Zachariassen'schen Auffassung scheint indessen trotzdem nicht angebracht, da sie die Frage nach den möglichen Glasbildnern befriedigend beantwortet, während uns die Kristallituffassung darüber keine Auskunft zu geben vermag. Als eine Möglichkeit, die Vorzüge beider Auffassungen zu vereinen, mag man etwa folgende Ueberlegung heranziehen: Es ist ja zu beachten, daß die Kristallite keine scharf abgegrenzten Gebilde sind und an ihren Grenzen Gebiete von mehr oder weniger starker Strukturstörung vorkommen müssen. Man könnte sich vorstellen, daß dort die Ueberlegungen von Zachariassen gültig bleiben. Sie geben dann Antwort auf die Frage: Wann können Kristallite, also Gebiete, in denen eine gewisse kristallähnliche Ordnung herrscht, durch eine unperio-

dische Uebergangszone zu einem unregelmäßigen Gesamtnetzwerk vereinigt werden?

Aussagen über das Verhältnis der Größen der Ordnungsbezirke und der Uebergangszonen sind heute noch nicht möglich. Dazu wird es genauerer Diskussion der Intensitäten der einzelnen Banden im Spektrum bedürfen, wenn auch die geringe Intensität der Bande wohl eine merkliche Ausdehnung der Uebergangszonen erwarten läßt.

Das ist im wesentlichen der Inhalt unserer bisherigen Untersuchungen und Ueberlegungen. Naturgemäß ist damit erst ein Anfang gemacht, auch von der Seite der Ultrarotforschung an die Probleme der Glasphysik heranzukommen.

Als nächste Aufgaben wären zu nennen die systematische Untersuchung siliziumfreier Gläser und die Bearbeitung der Spektren solcher Gläser, die verschiedene thermische Vorbehandlung erhalten haben. Man darf hoffen, dadurch der Lösung der hier aufgeworfenen Fragen näherzukommen.

Aussprache.

Herr R. Tomaschek: Die sehr interessante Beobachtung des Herrn Vortragenden über das Auftreten der einer bestimmten Ringstruktur zuzuordnenden Bande beim Quarzglas scheint mir nicht notwendig zu der Deutung einer kristallartigen Beschaffenheit des Quarzglases zu führen. Sie ist ohne weiteres auch mit der Zachariassen'schen Anschauung von der Struktur des Glases verträglich. Sie dürfte, zumal sie in den Kurven, die der Herr Vortragende zeigte, nur verhältnismäßig schwach und verwaschen auftritt, so gedeutet werden können, daß unter den statistisch verteilten, verschiedenen großen Ringbildungen, in diesem Falle des Quarzglases, die durch die Bande gekennzeichnete merklich bevorzugt ist. Hierzu ist zu bedenken, daß das Quarzglas einen Sonderfall darstellt, da in ihm ein ganz bestimmtes stöchiometrisches Verhältnis von Sauerstoff zu Silizium gegeben ist und Kationen zweiter Art fehlen. Die Versuche mit Hilfe der Linienfluoreszenz haben auch für Quarzglas kein Anzeichen für das Vorhandensein einer kristallartigen Struktur ergeben. — Zu den Bemerkungen des Herrn Vortragenden über den derzeitigen Stand der Aufklärung der Struktur des Glases durch die experimentelle Forschung möchte ich gegenüber der vom Verfasser geäußerten Meinung darauf hinweisen, daß durch die Untersuchung der Linienfluoreszenz in Gläsern [siehe meinen Vortrag[†]] bereits wesentlich genauere Angaben gemacht werden können.

Herr E. Kordes: Die bisher vom Herrn Vortragenden untersuchten Gläser hatten, wie es üblicherweise der Fall ist, noch keinen sehr hohen Gehalt an Metalloxyden. Ich empfehle, diese wichtigen Untersuchungen auch auf Gläser aus SiO_2 und PbO zu übertragen. Bei genügend schneller Abkühl-

ung gelingt es, Bleisilikatgläser mit einem über das Verhältnis $\text{PbO}:\text{SiO}_2 = 2:1$ hinausgehenden Bleioxyd Gehalt herzustellen, bei denen man vielleicht ein der SiO_4 -Gruppe zugehöriges Spektrum erhalten kann. Auch aus P_2O_5 und PbO lassen sich noch sehr PbO -reiche Gläser erschmelzen.

Herr F. Matossi^{*}): Die Ergebnisse von Tomaschek über die Fluoreszenzlinien von Gläsern dürften meines Erachtens auch mit der Kristallituffassung verträglich sein. Da das Aussehen der Linien ein sehr scharfes Kriterium auf das Vorhandensein von Abweichungen vom periodischen Kristallgitter ist, so dürfte schon die geringe, aber doch als vorhanden anzunehmende Deformation innerhalb der Kristallite ausreichend sein, um das verwaschene Aussehen der Linien zu erklären, abgesehen von jenen Teilen des Glasnetzwerkes, in dem stärkere Gitterstörungen vorkommen.

Es ist nicht unwahrscheinlich, daß nur in solchen Gläsern, die aus den zugehörigen Kristallen erschmolzen wurden, die Kristallite eine Rolle spielen, während in synthetischen Gläsern eine etwaige Kristallstruktur, da sie nicht von Anfang vorhanden war, nicht zur Ausbildung kommen wird.

Eine statistische Bevorzugung quarzähnlicher Ringe im Quarzglas in einem solchen Maße, daß sie das Auftreten der „Ringbande“ erklärt, würde von der Aussage der Kristallithypothese nicht wesentlich abweichen. Zu den Anregungen von Herrn Kordes möchte ich bemerken, daß wir Bleigläser bis zu einem $\text{PbO}:\text{SiO}_2$ -Verhältnis von wenig über 2 untersucht haben. Ein noch größerer Bleigehalt wäre aber sehr erwünscht.

[†]) R. Tomaschek, *Glastechn. Ber.*, 16 (1938), H. 5, S. 155—163.

^{*}) Bei der Drucklegung erweiterte Aussprachebemerkung.

Herr Tomaschek: Bemerkungen zu den erweiterten Aussprachebemerkungen des Herrn Matossi.

Von einer „Kristallittheorie“ des Glases zu sprechen, hat meines Erachtens nur dann einen Sinn, wenn man damit die Annahme ausdrücken will, daß untereinander in der Struktur im wesentlichen identische, gegeneinander regellos gelagerte Bereiche von merklich periodischer Struktur vorhanden sind. Daß solche Gebiete selbst in einer Kleinheit, die wesentlich unterhalb der röntgenographisch nachweisbaren liegt, nicht vorkommen, zeigen die in meinem Vortrag[†]) wiedergegebenen Spektren. Ihre Schärfe (Bild 11) zeigt, daß auch die Deformation durch die verhältnismäßig sehr großen Oberflächen die Atome in ihrer Emission nicht merklich beeinflußt. Vor allem zeigen die Aufnahmen, daß nicht eine Verwaschung der Spektren der entglasten Schmelze vorliegt, sondern das Auftreten eines charakteristischen Typus, der, wie ich ausführen konnte, wohl auf die Aenderung des Bindungscharak-

ters gegenüber den sekundären Kationen zurückzuführen ist. Es sind also keine Anhaltspunkte für eine periodische Struktur auch kleinster Raumgebiete im Glaszustand vorhanden, womit jede Stütze für die Kristallittheorie wegfällt.

Ein Unterschied in der Struktur zwischen solchen Gläsern, die aus den zugehörigen Kristallen erschmolzen wurden, und synthetischen Gläsern hat sich in unseren Versuchen nicht gezeigt.

Eine rein statistische Verteilung quarzähnlicher Ringe ist wohl grundsätzlich auseinander zu halten von einer periodisch wiederkehrenden Struktur, so daß, meiner Meinung nach, auch in diesem Fall keine Berechtigung vorliegt, von Kristalliten zu sprechen.

[†]) R. Tomaschek u. O. Deutschbein, *Glastechn. Ber.*, 16 (1938), H. 5, S. 155—170.

Entgegnung des Herrn Matossi.

1. Mit dem vielleicht mißverständlich gewählten Ausdruck „verwaschene Linien“ meinte ich die für die Fluoreszenz im Glaszustand charakteristischen Kontinua, die von Herrn Tomaschek in seinem Vortrag selbst als verwaschen bezeichnet werden.

2. Das Fluoreszenzverfahren liefert nach Tomaschek Aussagen über die engste Umgebung des fluoreszierenden Ions. Für diese Umgebung gibt sie allerdings vollständigere Auskunft als die Ultrarot- oder Röntgenanalyse, und zwar beweist sie, daß die Umgebung nicht identisch mit der in einem

Kristall sein kann. Sie wird aber schon in einem kleinen Gebiet, das noch kristallähnliche, quasikristalline Struktur aufweist, so stark von der im Kristall selbst abweichen, daß sie eine charakteristische Veränderung des Spektrums hervorrufen kann. Das von Herrn Tom aschek zitierte Bild 11 bezieht sich nicht auf Fluoreszenz im Glas, sondern in Kristallen mit sehr wenig verschiedener, röntgenographisch nicht unterscheidbarer Struktur, in der aber doch wohl glasähnliche Deformationen nicht auftreten. Hinzu kommt, daß in den im Vortrag genannten Uebergangszonen ja ohne weiteres die Tom aschek schen Ueberlegungen Platz greifen. Die Uebergangszonen können dabei verhältnismäßig groß gegenüber den quasikristallinen Bezirken sein, wie man aus der geringen Intensität der 12,5 μ -Bande schließen darf, wenn auch eine genauere Abschätzung noch nicht möglich ist. Daß aber sicher kein reines statistisches Netzwerk von SiO₄-Tetraedern im untersuchten Quarzglas vorhanden ist, scheint mir eine unzweifelhafte Folgerung aus dem ultraroten Spektrum und geht ebenso aus den zitierten röntgenographischen Untersuchungen hervor. Eine extreme Kristallitauffassung, die die Uebergangszonen zwischen den quasikristallinen Gebieten vernachlässigt, und von merklichen Deformationen innerhalb der Kristallite absieht, ist ebenso abzulehnen, sowohl nach den Lumineszenzuntersuchungen als auch aus den im Vortrag angedeuteten allgemeinen Erwägungen heraus. Das Lumineszenzverfahren

scheint mir aber nicht in der Lage zu sein, eine quasikristalline Struktur kleiner Raunteile mit Uebergangszonen von einer völlig zufälligen Gruppierung der SiO₄-Tetraeder zu unterscheiden, da es für diese Unterscheidung nicht nur auf die nächste Umgebung ankommt. Daß sich Ultrarot- und Lumineszenzverfahren auf verschiedene Fragen beziehen, folgt auch aus dem experimentellen Befund, daß die Fluoreszenzspektrn von Gläsern mit variablem Gehalt an basischem Oxyd einander gleich sind, die Ultrarotspektren aber eine deutliche Verschiebung mit wachsendem Basengehalt zeigen.

3. Wollte man die Annahme einer rein statistischen Verteilung von quarzhnlichen Ringen aufrecht erhalten, so müßte auch dann infolge ihrer starken Abweichung von der Kugelsymmetrie eine merkliche quarzhnliche Ordnung in ihrer Umgebung statthaben*), und der Sachverhalt würde sich auch unter dieser Voraussetzung praktisch mit der Vorstellung einer quasikristallinen Struktur decken.

Ich bin daher gezwungen, an meiner Ansicht festzuhalten, daß auch die Fluoreszenzspektrn mit einer Kristallitauffassung in dem von mir gemeinten nicht extremen Sinn verträglich seien, daß sie jedenfalls den von mir auf die Struktur des Quarzglases gezogenen Schluß nicht widerlegen.

*) Vgl. analoge Modellversuche von Stuart über quasikristalline Struktur von Flüssigkeiten, Phys. Z., 38 (1937), S. 1027. (12 172)

DK 620.152.2 : 539.412.1 : 666.11 (045)

Apparate zur Bestimmung der Zerreißfestigkeit.

Von Ernst Rexer, Halle (Saale).

(Aus dem Institut für theoretische Physik der Martin Luther-Universität Halle-Wittenberg.)

1. Einleitung.

Die Festigkeitsbefunde an Werkstoffen (Festigkeitswerte sowie Beschaffenheit der Bruchflächen) sind neben ihrer außerordentlichen Bedeutung für die Technik auch von großer Wichtigkeit für Fragen des Stoffaufbaues. Von den verschiedenen mechanischen Beanspruchungen

meist untersuchten, bekannten Kennziffern fast aller Stoffe geworden¹⁾.

2. Zerreiapparat für „normale“ Stäbchen.

Im folgenden ist die in unserem Institut entwickelte Apparatur zur Bestimmung der Zerreißfestigkeit von

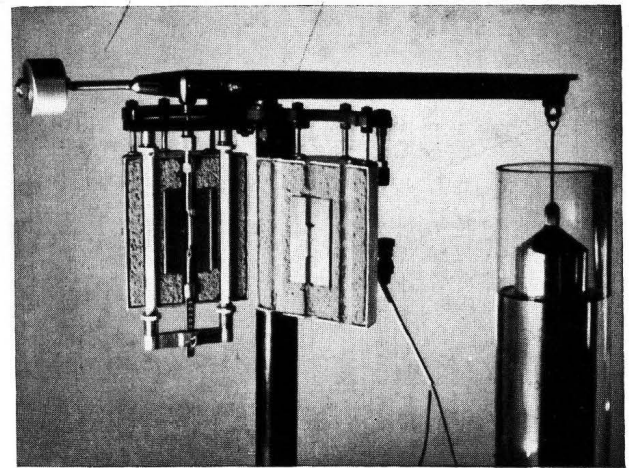
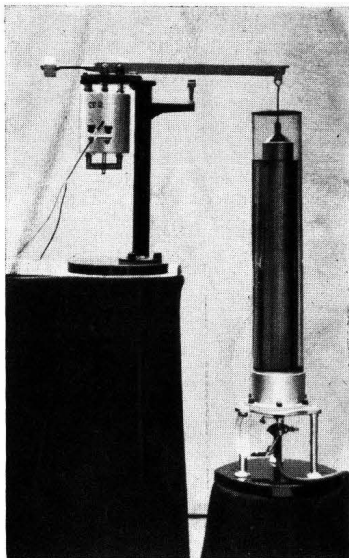


Bild 1 und 2. Apparatur zur Bestimmung der Zerreißfestigkeit von „normalen“ Glasstäbchen.

auf Zug, Druck, Biegung, Torsion usw. ist besonders die auf Zug für eine weitgehende, wenn auch nicht erschöpfende Materialbeurteilung geeignet. Die Gründe hierfür liegen in der einfachen Versuchshandhabung, in der insbesondere beim verwendeten Rundstab gleichmäßigen Beanspruchung des Prüfkörpers, in einer zwangsläufig bedingten Kennzeichnung der schwächsten Materialstellen und in der Tatsache, daß die Zugbeanspruchung den gewissermaßen allen anderen Beanspruchungsarten charakteristischen Grundvorgang darstellt. Dementsprechend ist die Zug- oder Zerreißfestigkeit eine der

Gläsern beschrieben. Die dabei verwendeten „normalen“ Versuchsstbchen haben Kreisquerschnitt bei einem Durchmesser von etwa 1,4 mm. Diese Querschnittsform bedingt zufolge des meist von der Oberfläche ausgehenden Bruches, daß alle Oberflächenstellen gleichwertig sind im Gegensatz etwa zu Stäbchen mit quadratischem Querschnitt. Bild 1 und 2 zeigen die betriebsfertige Apparatur, deren konstruktive Einzelteile Bild 4 verdeutlicht.

¹⁾ Vgl. A. S meka l, Ergeb. d. ex. Naturw., 15 (1936), S. 106—188.