

Alles in allem genommen, hoffe ich, Ihnen im Ueberblick erneut gezeigt zu haben, daß der praktisch so ungemein bedeutsame Umstand der Spannung in Gläsern experimentell-wissenschaftlichen Methoden und Betrachtungen sehr wohl zugänglich ist. Es ist zu wünschen, daß die technische Praxis immer noch weiteren Nutzen aus solchen Beobachtungen zieht. *)

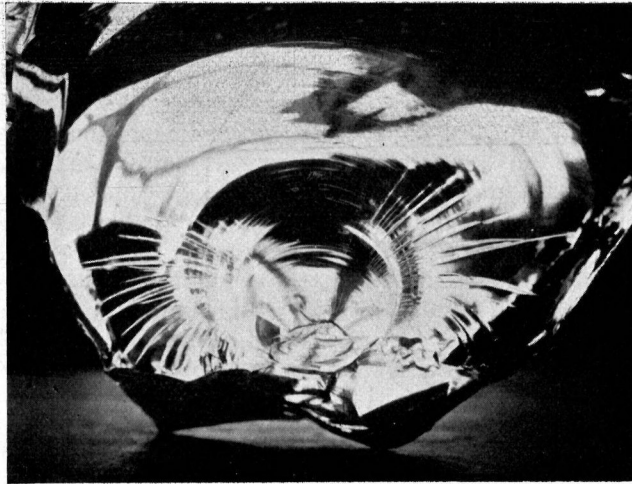


Bild 27. Muscheliger Bruch auf Glas.

Zur Kenntnis des Flachglases.

Mitteilung aus dem Laboratorium für Glastechnik und Keramik an der Technischen Hochschule Hannover.

Von Dr. G. Keppeler und Dr. F. Hoffmeister.

(Eingeg. 17. April 1928.)

Die Entwicklung der Glastechnik, die immer mehr ihre Glaszusammensetzungen den besonderen Ansprüchen der Verwendung anzupassen sucht und die Erfahrungen, die mit diesen Gläsern gemacht sind, haben gezeigt, daß auch bezüglich der chemischen Angreifbarkeit die Beanspruchungen bei den verschiedenen Verwendungen außerordentlich stark wechseln. Eine Bierflasche, die bei etwa 60° sterilisiert wird und die Flüssigkeit unter einem gewissen Druck enthält, hat stärkere Beanspruchungen bezüglich der chemischen Angreifbarkeit auszuhalten, als ein Preßglasteller, in dem nur kurze Zeit die kalte Speise sich befindet, der lauwarm aufgewaschen und sofort getrocknet wird. Wieder anders sind die Beanspruchungen bei Flachglas, also Fenster- und Spiegelglas, das zur Verglasung von Räumen dient. Hier kommt der dauernde Wechsel von Wärme und Kälte, Benetzung, Trocknung, Bepflügelung durch den Regen, sowie der Angriff des Putzens in Frage. Auch die Verstaubung und ihre Einflüsse auf die hygroskopischen Eigenschaften der Oberflächen sind dabei zu berücksichtigen. Ueber all diese Fragen sind bezüglich des Flachglases in den letzten Jahrzehnten kaum Untersuchungen angestellt worden. Vor allem fehlen auch geeignete Untersuchungsmethoden, welche gestatten, die gegebenen Oberflächen des Flachglases mit denen der Hohlgläser zu vergleichen und so über die Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Eigenschaften allgemeinere Kenntnisse zu gewinnen.

*) In den Räumen der „Rohstoffschau“ waren auf Anweisung des Herrn Geheimrat Rinne Instrumente mehrerer Firmen ausgestellt. Einige Apparate der Firma Steeg & Reuter zeigten die Methode der Beobachtung von Spannungen im polarisierten Lichte in einer dem technischen Bedürfnis gut angepaßten Anordnung. Gleichermassen wurden die vortrefflichen Glasspannungsprüfer der Firma Pfeiffer in Wetzlar und der Askaniawerke in Berlin vorgeführt.

Die Glasuntersuchung von R. Weber¹⁾ hat entschieden das Gebiet grundlegend aufgeklärt. Die von Weber angewandte Methode beruht bekanntlich darauf, daß die Glasproben unter einer Glasglocke über starker rauchender Salzsäure 24 Stunden aufbewahrt werden. Die Stärke des entstehenden Beschlages gibt ein Urteil über die Güte der Gläser. In ähnlicher Richtung liegt der Vorschlag Zschimmers²⁾, optische Gläser durch das Verhalten bei der Lagerung der geschliffenen Glasproben bei erhöhter Temperatur in Berührung mit feuchter Luft zu kennzeichnen.

Auch die Prüfungsmethode von Späte³⁾ beruht auf ähnlichen Vorgängen. Späte arbeitet bei gewöhnlicher Temperatur, zieht aber noch die Wirkung der Kohlensäure heran, sodaß die Untersuchungsverhältnisse mehr den natürlichen Bedingungen angepaßt sind.

So wertvoll diese Untersuchungsmethoden sind, so besitzen sie doch hauptsächlich zwei Mängel. Sie gestatten kaum, die Wirkung des erlittenen Angriffs zahlenmäßig vergleichbar auszudrücken. Ferner sind die Ergebnisse nicht in Beziehung zu bringen zu den bei anderen Gläsern üblichen Untersuchungen, deren Ergebnis am besten durch die Mylius'sche Einteilung in Haltbarkeitsklassen ausgewertet wird.

Wie bekannt, beurteilt Mylius die Gläser hauptsächlich nach zwei Methoden. Die eine beruht auf der Auslaugung der gegebenen Formflächen durch Wasser bei 80° in 3 Stunden. Diese Prüfung ist für Hohlglas außerordentlich bequem. Die sich so ergebenden Klassen zeigen die folgenden Mengen Alkali, die bei der Behandlung bei 80° während 3 Stunden von Wasser gelöst werden.

Klassen der Gläser:	In drei Stunden bei 80° gelöst: mg je 100 cm ²
1. Wasserbeständige Gläser . . .	0,000—0,015
2. Resistente Gläser	0,015—0,045
3. Härtere Apparategläser . . .	0,045—0,150
4. Weichere Apparategläser . . .	0,150—0,600
5. Mangelhafte Gläser	über 0,600

Es wäre sehr wünschenswert, diese Klassifizierung auch auf Flachgläser anwenden zu können, jedoch ist dies schwierig, da beim Eintauchen eines abgeschnittenen Stückes die Bruchfläche, sowie auch der rauhe Schnitt das Ergebnis trüben.

Die zweite Methode von Mylius⁴⁾, bei der die hydrolytischen Eigenschaften der frischen Bruchfläche festgelegt werden, eignet sich nicht ohne weiteres für das Flachglas. Für Fensterglas ist die Bruchfläche im allgemeinen zu klein, um gute Ergebnisse zu liefern. Vor allem aber besteht die Schwierigkeit, die Ergebnisse an der frischen Bruchfläche auf die geblasene und gestreckte bezw. gezogene oder gar geschliffene Fläche zu übertragen. Unsere Untersuchungen haben uns gezeigt, daß man aus dem Ergebnis an frischen Bruchflächen unmittelbar auf das Verhalten der Formfläche nicht sicher schließen kann. Diese Beziehungen sind recht verwickelt und wechseln, namentlich mit der Art und Herstellungsweise der Glasgegenstände, stark. Die gleichen Schwierigkeiten bestehen zunächst bei der Anwendung der verschiedenen Grießproben, also auch bei der in unserem Laboratorium benützten Ausführungsform dieser Probe (s. u.).

¹⁾ R. Weber, Annalen der Phys. u. Chemie, Neue Folge, Bd. VI, Jg. 1879, S. 431.

²⁾ Zeitschr. f. Elektrochemie, Bd. XI, Jg. 1905, S. 629.

³⁾ Glastechn. Ber., Bd. III, Jg. 1925/26, S. 127.

⁴⁾ Z. f. anorg. Chem., 55. Jg. 1907, S. 233. — Silikatzeitschrift, 1. Jg. 1913, S. 1, 25 und 45.

Aus all dem geht hervor, daß es notwendig erscheint, eine Methode auszubilden, die gestattet, die gegebene Fläche von Tafel- und Spiegelglas ähnlich untersuchen zu können, wie Hohlgläser. Wir glauben, diese Aufgabe durch die weiter unten beschriebene „Trog-Methode“ in einfacher Weise gelöst zu haben.

Damit konnte auch die weitere wichtige Aufgabe gelöst werden, die Ergebnisse der verschiedenen Methoden zu vergleichen und so Anhaltspunkte für die etwaigen Einflüsse von Herstellungsart und Behandlungsweise zu gewinnen.

I. Trog-Methode zur Untersuchung von Flachgläsern.

Die Grundlage der neuen Arbeitsweise ist die, daß mit Hilfe von U-förmigen, aus dicken Gummiplatten geschnittenen Gummistücken, gegen die zwei Glasplatten gepreßt werden, ein Trog gebildet wird, der gestattet, die ausmeßbare Oberfläche mit Wasser in bestimmter Zeit zu behandeln und das Behandlungswasser nach der Einwirkung auf das Glas zu untersuchen. Die beiden Bilder 1 und 2 zeigen die verwandte Einrichtung. Die Platten, die wir für die vorliegende Untersuchung aus dem Glase ausschneiden, sind 12 cm breit und 15 cm hoch. Die U-förmigen Gummistücke sind aus bestem Para-Gummi ohne lösliches Füllmittel hergestellt. Sie werden vor der Benützung solange mit heißem Wasser ausgelaugt, bis die Titration nur einen unmerklichen Verbrauch an Säure ergibt. Um den Trog besser zusammensetzen zu können, werden auf beiden Seiten gegen die Platten aus Messingwinkeln zusammengesetzte U-Stücke gelegt.

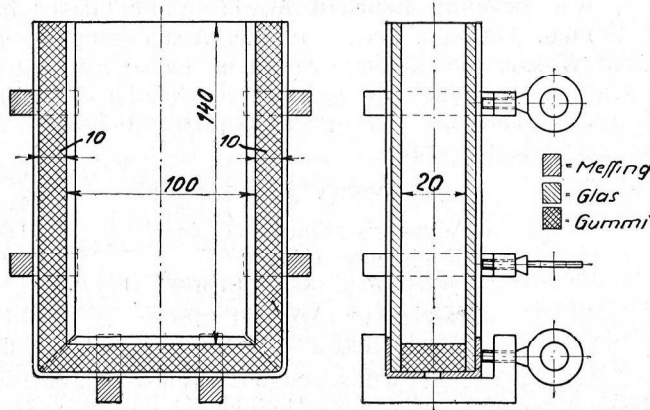


Bild 1. Schnittzeichnung des „Trog“ zur Untersuchung von Flachglas.

gelegt. Diese werden mit den Glasplatten durch Klemmschrauben gegen den Gummi gepreßt. Man zieht dabei die Klemmschrauben nur soweit an, daß der Trog dicht schließt. Ehe der Apparat in Benützung genommen wird, läßt man den Trog mit Wasser gefüllt längere Zeit auf einer geeigneten Unterlage stehen. Zeigt sich keine nasse Stelle auf der Unterlage, so kann die Einrichtung in Benützung genommen werden. Der Trog wird nun nochmals ausgespült und mit bestem destilliertem Wasser gefüllt. Da auch bei größter Sorgfalt das destillierte Wasser nicht immer ganz neutral ist, wird das destillierte Wasser vor Beginn des Versuchs titriert und der Titer beim

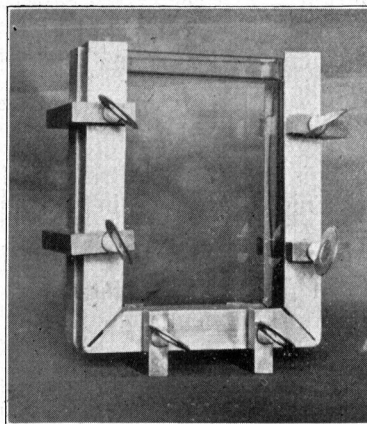


Bild 2. Lichtbild des Untersuchung-Troges.

Endergebnis berücksichtigt. Nun wird der Trog in einen Thermostaten gesetzt, dessen Temperatur so gehalten wird, daß sich im Innern des Troges 80° einstellen. Zur Verhinderung der Wasserverdunstung gibt man auf die Oberfläche ein kleines Stückchen Paraffin. Nach 3 Stunden wird der Trog aus dem Thermostaten herausgenommen. Hierauf werden mit einer Pipette 50 cm³ dem Trog entnommen und mit $\frac{1}{100}$ Normal-Schwefelsäure, mit Methylrot als Indikator, titriert. Die erhaltene Menge Alkali wird mit Hilfe der benetzten Oberfläche auf mg je dm² umgerechnet. Diese Zahl in mg ausgedrückt, ergibt nach Mylius den Maßstab für die Einreihung der untersuchten Flachgläser (s. o.). Das Ergebnis einer Reihe von Tafel- und Spiegelgläsern, die wir in dieser Weise untersucht haben, ist in der Zahlentafel I mitgeteilt, zugleich mit dem Ergebnis der Grießprobe und der aus der Analyse mit Hilfe unserer Isolyten abzuleitenden Güte. Die Auswahl der bis jetzt untersuchten Gläser hat z. T. etwas Zufälliges. Immerhin können Folgerungen auf die an Flachglas zu stellenden Ansprüche gezogen werden.

II. Ergebnisse der Grießmethode.

Unsere Arbeitsweise⁵⁾ ist die folgende: Es wird das zu untersuchende Glas zerkleinert und aus den so erhaltenen Splintern durch Sieben die Korngröße ausgesondert, die durch das Sieb mit 900 Maschen je cm² hindurchgeht und auf dem Sieb mit 2500 Maschen je cm² zurückbleibt. Der so gewonnene Grieß wird in einem Siebbeutel mit 2500 Maschen je cm² solange mit konzentriertem Alkohol abgespült, bis der Alkohol klar bleibt, um so den anhaftenden Staub, der die Oberfläche des Pulvers erheblich und in unkontrollierbarer Weise vergrößern würde, zu beseitigen. Der Grieß wird dann bei 150° im Trockenschrank rasch getrocknet. Nun wird die Menge, die 20 g eines Glases vom spez. Gewicht 2,584 entspricht, nämlich wenn *s* das spez. Gewicht des zu untersuchenden Glases ist,

$$\frac{20 \cdot s}{2,584} = 7,74 \cdot s \text{ g}$$

abgewogen und in einen Rundkolben aus einem der Klasse I angehörenden Glas (Jena 20 oder SJ Neutral) gebracht. Dieser Rundkolben ist mit einem Rückflußkühler versehen und wird im siedenden Wasserbade auf ungefähr 100° erhitzt. Sind die Kolben und der Rückflußkühler neu, so werden sie vor der Benützung mit Wasser solange behandelt, bis das in Lösung Gehende unmerklich geworden ist. Das Pulver wird in der geschilderten Weise 5 Stunden lang mit 100 cm³ Wasser ausgelaugt. Danach wird der Inhalt des Kolbens durch ein Filter (Schleicher und Schüll „Schwarzband“) in einen trockenen Erlenmeyer-Kolben filtriert, 75 cm³ der Lösung werden in einer gewogenen Platinschale eingedampft und im Trockenschrank eine Stunde bei 150° getrocknet. Das Gewicht des Rückstandes wird auf die gesamte Lösung von 100 cm³ berechnet und die so berechnete Zahl als „Auslaugbarkeit“ bezeichnet. Sie gibt einen Maßstab für die Zersetzlichkeit des Glases an frischen Bruchflächen. Nach der Untersuchung von Keppeler und Ippach⁶⁾ entsprechen der oben angegebenen Einteilung von Mylius folgende Auslaugbarkeiten:

⁵⁾ Sprechsaal, 60. Jg. 1927, S. 241.

⁶⁾ An genannter Stelle S. 299; s. a. Glastechn. Ber. Bd. V, Jg. 1927/28, S. 99 u. ff.

Klasse

Auslaugbarkeiten nach
unserer Methode

I	Wasserbeständige Gläser	?
II	Resistente Gläser	?— 40 mg
III	Härtere Apparategläser	40— 60 mg
IV	Weichere Apparategläser	60—100 mg
V	Ungenügende Gläser	über 100 mg

Die einfachen Natron-Kalk-Gläser besitzen nie eine Auslaugbarkeit unter 20. Sie gehören alle mindestens in Klasse II. Infolgedessen ist die Grenze zwischen Klasse I und II bis jetzt nicht feststellbar gewesen. Die in dieser Weise gewonnenen Ergebnisse mit den Flachgläsern, die auch nach der Trog-Methode untersucht waren, sind ebenfalls in der beistehenden Zahlentafel I zusammengestellt.

Ein Vergleich zeigt, daß die Ergebnisse vielfach, aber durchaus nicht ausnahmslos, mit denen der Trog-Methode für die Oberfläche der Tafelgläser übereinstimmen. Ueber die Ursachen der Abweichungen ist weiter unten zu sprechen.

III. Beurteilung nach der Analyse.

Der eine von uns (K.) hat mit Ippach⁷⁾ umfangreiche Studien über den Zusammenhang der chemischen Angreifbarkeit und der Zusammensetzung im Natron-Kalk-Kieselsäure-System ausgeführt. Dieser Zusammenhang läßt sich am besten in graphischer Weise darstellen und zwar in der Weise, daß im üblichen Dreieckskoordinaten-System die Zusammen-

Zahlentafel I

a) Gezogenes Flachglas

Nummer	1	2	3	4	5	
Bezeichnung	Fourcault				Libbey-Owens	
Analyse	SiO ₂	69,73	70,40	68,21	72,50	72,15
	Al ₂ O ₃	2,13	2,59	2,52	0,90	0,56
	Fe ₂ O ₃	0,11	0,11	0,12	0,15	0,12
	CaO	9,98	9,80	11,25	10,58	10,34
	MgO	0,10	0,09	0,09	0,11	2,66
	Na ₂ O	17,34	15,76	16,86	15,21	14,05
	K ₂ O	0,77	1,44	1,11	0,46	0,19
Geschätzte Isolyte	66	65	58	47	35	
Hydrol. Klasse nach Analyse	III/IV	III/IV	III/IV	III	II	
Auslaugbarkeit nach Gießmethode mg	65	60	58	57	38	
Danach hydrol. Klasse	III/IV	III/IV	III/IV	III/IV	II/III	
Alkaliabgabe n. Trogmeth. mg je dcm ²	0,180	0,125	0,150	0,131	0,018	
Danach hydrol. Klasse	IV	III	III/IV	III	II	

⁷⁾ An genannter Stelle.

b) Geblasenes Flachglas

Nummer	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	
Bezeichnung	altes Fensterglas	Fenster-glas N	Fenster-glas M	Fenster-glas H	Fensterglas				Spiegel		Brillenglas		
					A 1	A 2	A 3	A 4	NW	S	F	B	
Analyse	SiO ₂	72,52	72,97	71,90	72,54	74,64		74,60	74,68	71,62	71,73	70,16	70,01
	Al ₂ O ₃	0,93	0,60	0,64	0,63	—		—	0,56	1,31	1,36	1,24	1,65
	Fe ₂ O ₃	0,15	0,25	0,16	0,09	—		—	0,16	0,07	0,06	0,06	0,08
	CaO	10,60	11,40	12,07	11,19	10,97		10,97	11,03	11,55	11,41	12,10	11,02 1,83BaO
	MgO	0,10	0,09	0,15	0,15	—		—	0,13	0,16	0,08	0,08	—
	Na ₂ O	15,40	14,36	13,64	14,76	13,36		—	13,26	14,57	13,79	12,12	8,97
	K ₂ O	0,37	0,20	1,88	0,62	—		—	0,00	0,62	1,59	4,16	6,74
Geschätzte Isolyte	47	41	42	43	38	38	38	38	43	43	45	41	
Hydrol. Klasse nach Analyse	III	II/III	II/III	II/III	II/III	II/III	II/III	II/III	II/III	II/III	III	II/III	
Auslaugbarkeit n. Griefsmeth. mg	55	42	50	55	41	46	46	42	41	41	42	39	
Danach hydrol. Klasse	III	II/III	III	III	II/III	III	III	II/III	II/III	II/III	II/III	II/III	
Alkaliabgabe nach Trogmeth.	0,013	0,127	0,155	0,103	0,208	0,190	0,165	0,088	0,092	0,103	0,087	0,025	
Danach hydrol. Klasse	I	III	III/IV	III	IV	IV	IV/III	III	III	III	III	II	

c) Guß-Flachglas

Nummer	18	19	20	21	22
Bezeichnung	geschliffen und poliert			Rohglas	poliert
	Sch.	V ₁	V ₂	B ₁	sonst wie 21
Analyse	SiO ₂	72,95	73,66	73,34	72,64
	Al ₂ O ₃	0,48	0,52	1,03	0,51
	Fe ₂ O ₃	0,14	0,08	0,09	0,15
	CaO	13,74	11,53	12,08	12,22
	MgO	0,06	0,05	—	0,10
	Na ₂ O	12,55	13,74	13,13	13,92
	K ₂ O	0,15	0,30	0,23	0,39
Geschätzte Isolyte	30	38	36	38	
Hydrol. Klasse nach Analyse	II	II/III	II	II/III	
Auslaugbarkeit nach Griefsmethode mg	33	40	42	41	39
Danach hydrol. Klasse	II	II/III	II/III	II/III	II/III
Alkaliabgabe nach Trogmethode	0,045	0,055	0,091	0,024	0,047
Danach hydrol. Klasse	II/III	III	III	II	II/III

setzung der Gläser dargestellt wird und daß diejenigen Zusammensetzungen, die gleiche Auslaugbarkeit zeigen, durch Linien verbunden werden. Diese Linien gleicher Auslaugbarkeit, die sogenannten „Isolyten“, gestatten dann,

Bezeichnungen:

Werte aus Webers Arbeit (1879)

- Gussfließglas aus der
Richter-Keppeler-Topf
- △ Fensterglas nach
Edwin F. Arthur

Werte aus vorliegender Arbeit:

- + gezogen
- gebildet
- gegoffen

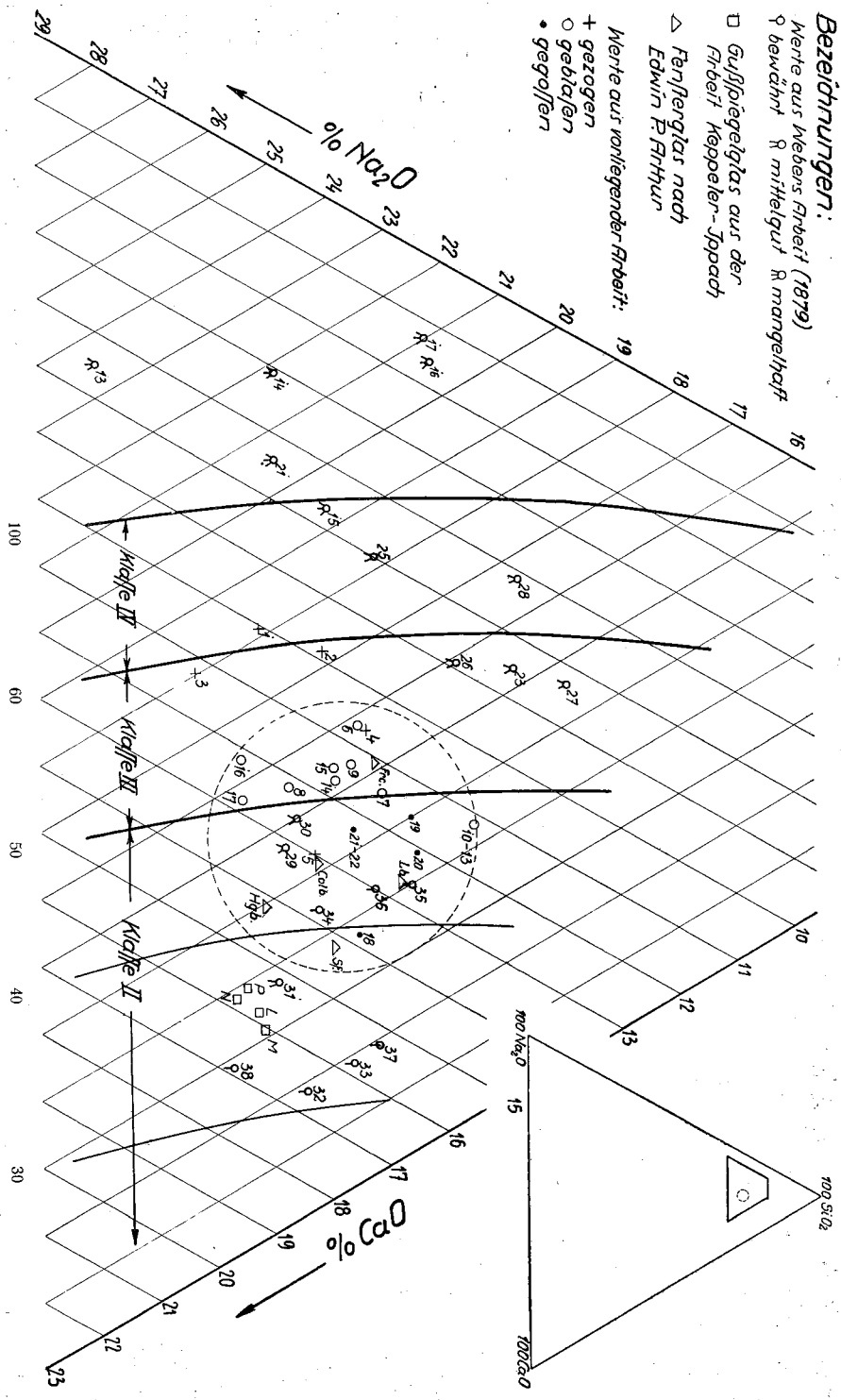


Bild 3. Die Flachgläser im Isolytensystem.
Isolyten von rechts nach links: 30, 40, 50, 60 und 100.

für ein Glas von gegebener Zusammensetzung die Auslaugbarkeit vorauszusagen. In Bild 3 sind diese Isolyten für das Natron-Kalk-Kieselsäure-System in etwas größerem Maßstabe und im wesentlichen nur auf das engere Flachglasgebiet beschränkt dargestellt und die untersuchten Punkte eingetragen. Es ist dabei zu berücksichtigen, daß die Tonerde im allgemeinen einen stark verbessernden Einfluß ausübt und daß infolgedessen gewisse Abweichungen vom erwarteten Wert eintreten. Um ein Bild der Lage im Gesamtgebiet $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ zu geben, ist dieses als kleines Dreieck daneben gezeichnet und das im größeren Maßstab ausgeschnittene Trapez eingezeichnet.

IV. Vergleich der nach verschiedenen Methoden erhaltenen Ergebnisse.

a) Die Gläser der vorliegenden Untersuchung.

Man erkennt deutlich, daß von den von uns untersuchten Fourcault-Gläsern Nr. 4 zwischen der Isolyte 40 und 50 liegend der Klasse III angehört, während die Nummern 1, 2 und 3 nahe der Isolyte 60, also auf der Grenze zwischen Klasse III und IV liegen, was mit dem Befund der Gießprobe und mit dem Ergebnis der Trog-Methode im wesentlichen übereinstimmt.

Von Libbey-Owens-Gläsern haben wir nur eine Probe (Nummer 5) untersucht. Nach der Analyse ist eine Auslaugbarkeit von 35 mg zu erwarten, das Glas also in die Klasse II einzureihen. Die Prüfung nach der Gießmethode ergab 38 mg und die Prüfung nach der Trog-Methode 0,018 mg je 100 cm^2 . Auch diese beiden Prüfungen verweisen das Glas in die hydrolytische Klasse II. Dieses Glas war europäischen Ursprungs. Es ist bemerkenswert, daß die von Edwin P. Arthur mitgeteilte Durchschnittsanalyse von amerikanischen Colburngläsern, auf die weiter unten nochmals zurückgekommen wird, vollkommen mit unserer Analyse eines europäischen Glases gleicher Herstellungsart übereinstimmt.

Von den geblasenen Flachgläsern wurde eine größere Anzahl untersucht und zwar nicht nur eigentliche Fenstergläser, sondern auch solche geblasenen Flachgläser, wie sie für die Herstellung feiner Spiegel und für Brillengläser verwandt werden. Die Zusammensetzungen dieser verschiedenen Arten weichen mit einer Ausnahme (A) nicht allzusehr von einander ab. Das gewöhnliche Fensterglas zeigt nur einen höheren, zwischen 0,10 und 0,25% schwankenden, Gehalt an Eisenoxyd, während die feineren Zwecken dienenden Flachgläser im Eisenoxydgehalt unter 0,1 bleiben. Die auf Grund der Analyse geschätzte Auslaugbarkeit all dieser Gläser bewegt sich in den engen Grenzen zwischen 38 und 47 mg. Die Gläser liegen also der Analyse nach im wesentlichen in der hydrolytischen Klasse III, in Einzelfällen auf der Grenze zwischen II und III. Soweit sie in der Klasse III liegen, wird niemals die Grenze III/IV, ja nicht einmal die das Feld halbierende Isolyte 50 erreicht. Die Untersuchung nach der Gießmethode stimmt in den meisten Fällen befriedigend mit den nach der Analyse geschätzten Werten überein und damit auch die Einteilung in die entsprechenden hydrolytischen Klassen. Was das Verhalten der Oberfläche betrifft, so ist auch hier in der Mehrzahl der Fälle die Einklassierung in gleicher Weise vorzunehmen. Bei genauer Betrachtung fällt jedoch auf, daß die Zahlen der Oberflächenmethode verhältnismäßig sehr viel weiter auseinandergehen, als die der Gießmethode und der Einschätzung nach der Analyse. Es kommt hierin der Einfluß der Herstellung und Behandlungsweise stark zum Ausdruck.

Was die gegossenen Spiegelgläser betrifft, so liegen diese in der Zusammensetzung unter sich noch viel näher beieinander, als die ge-

blasenen Flachgläser. Auf Grund der Analyse ist ihre Angreifbarkeit zwischen 30 und 38 mg einzuschätzen, und die Gläser sind in die Klasse II, bzw. an die Grenze zwischen II und III zu verweisen. Wieder übereinstimmend ist damit das Ergebnis der Gießmethode. Roh betrachtet, stimmt auch hiermit das Ergebnis der Trogmethode überein, aber bei genauer Betrachtung sind hier doch einige Abweichungen zu beobachten, die nicht übergangen werden können.

Die Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Ergebnis der Gießmethode, also dem Verhalten der inneren Masse des Glases einerseits, und dem Ergebnis der Trogmethode,

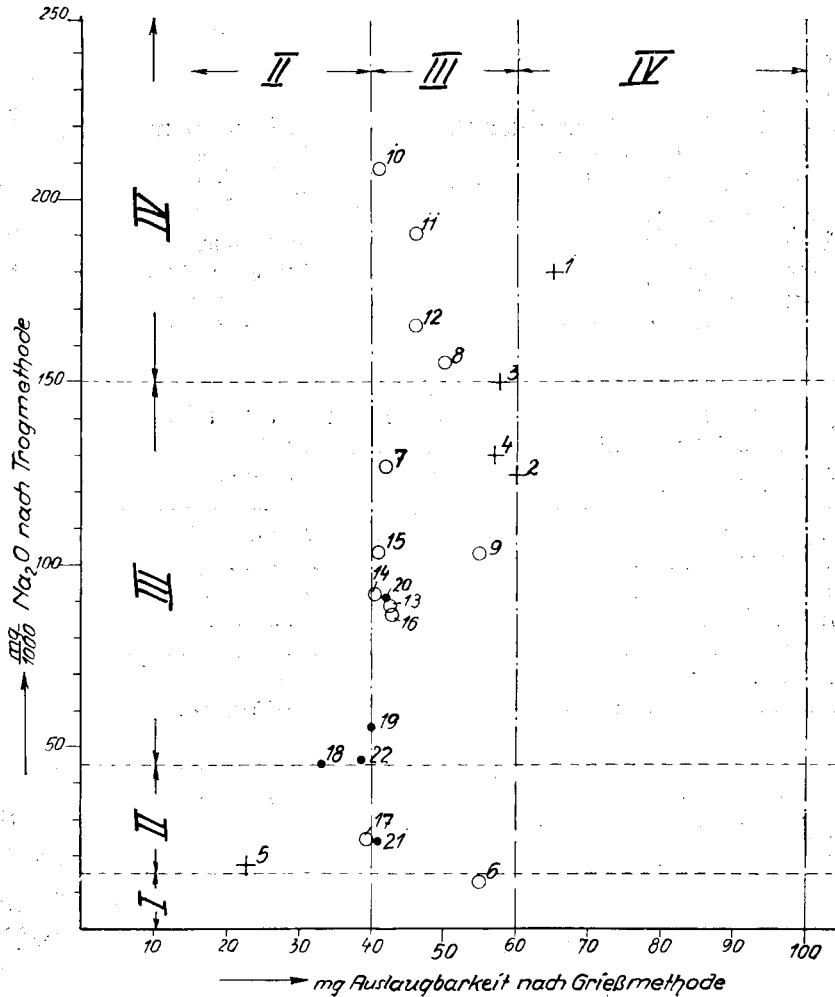


Bild 4. Vergleich der Ergebnisse der Gießmethode (wagrecht) und der Trogmethode (senkrecht).

damit dem Verhalten der gegebenen Oberfläche andererseits, sind also durchaus wechselnd und wenig durchsichtig. Würden die Eigenschaften der Oberfläche eines Flachglases sich nicht von der, in den frischen Bruchflächen zutage tretenden inneren Masse des Glases unterscheiden, so müßte eine stetige Funktion zwischen der Angreifbarkeit der beiden Flächen-

arten bestehen, wie sie Fischer und Tepohl⁸⁾ bei Röhren, also bei in ganz gleicher Weise hergestellten und behandelten Glasarten, erhalten haben. Hier aber ist es, wie ein Blick auf die graphische Darstellung in Bild 4 zeigt, nicht möglich, die Beziehungen zwischen den Ergebnissen der Gieß- und der Trogmethode durch eine Kurve darzustellen. Es liegt eine derartige Streuung vor, daß man einen starken Wechsel der Eigenschaften der verschiedenen Oberflächen annehmen muß. Eine Untersuchung aus unserem Institute, die den Veränderungen der Eigenschaften der Glasoberfläche nachgeht, ist während des Druckes der vorliegenden Arbeit im „Sprechsaal“ erschienen⁹⁾.

Besonders typisch in dieser Richtung ist das Fensterglas A, von dem 4 Proben verschiedener Qualität vorlagen. Das Glas aller Proben ist übereinstimmend. Drei Qualitäten, die wir analysiert haben, zeigen keine größere Abweichung, als sie in der Genauigkeit der Analyse bzw. durch die Verschiedenheit der Schmelze begründet ist. Auch die Gießmethode gibt im Rahmen ihrer Fehlergrenzen übereinstimmende Ergebnisse. Dagegen streut die Trogmethode in ganz außerordentlich starker Weise. Da uns die Verschiedenartigkeit der Herstellung nicht genügend bekannt ist, möchten wir von einer Erklärung absehen. Weiter ist in dieser Beziehung interessant, das Verhalten von Rohglas und geschliffenem Spiegelglas, wie es die Gläser 21 und 22 zum Ausdruck bringen. Isolytenschätzung und Auslaugbarkeit nach der Gießmethode stimmen gut überein, aber die geschliffene und polierte Fläche, die das Innere des Glases stärker in Erscheinung treten läßt, ist wesentlich angreifbarer (47 : 24) als die gegossene und gekühlte natürliche Oberfläche. Die letztere ist also durch Herstellung und Behandlungsart verbessert. Besonders wertvoll ist in dieser Richtung das Ergebnis des Glases 6. Hier handelt es sich um ein Glas, das vielleicht 2 Jahrzehnte in einem gegen Südwesten gelegenen Fenster eingebaut und so den Einflüssen der Witterung sowie den Beanspruchungen der Beschmutzung und der Reinigung ausgesetzt war. Zur Untersuchung kam die nach außen gelegene Fläche. Hier zeigt sich nun zwar wieder eine befriedigende Uebereinstimmung zwischen Isolyteneinschätzung und tatsächlicher Auslaugbarkeit nach der Gießmethode, aber ein vollkommenes Herausfallen der Oberfläche, nach der Trogmethode untersucht. Gießmethode und Analyse verweisen das Glas in die Klasse III, die Trogmethode in die Klasse I. Die jahrelange Einwirkung der Witterung und der anderen Einflüsse haben das Glas also so stark verbessert, daß es in die hydrolytische Klasse I einrückt, in der von Natur aus ein Kalk-Natron-Kieselsäure-Glas nicht vorhanden ist.

Dies Ergebnis gibt zu denken. Es zeigt, daß unter normalen Umständen ein Flachglas in der Oberfläche sich durch die gegebenen Einflüsse bessern kann. Weiter aber regt es zu dem Gedanken an, die Oberflächen der Gläser von vornherein künstlich zu verbessern. Versuche in dieser Richtung haben uns im Laboratorium bereits vollen Erfolg gebracht und sind in technischem Maße vorbereitet. In Kürze wird darüber in einer weiteren Arbeit berichtet.

In diesem Zusammenhang sei auch auf Versuche, wie sie von Wolff¹⁰⁾ und Schmidt¹¹⁾ zur Bestimmung der Oberfläche von Glaspulver unternommen sind, hingewiesen. Auch in diesen Arbeiten ist für

⁸⁾ Glastechn. Ber., Bd. IV, Jg. 1926/27, S. 137.

⁹⁾ Sprechsaal, Bd. 61, Jg. 1928, S. 300.

¹⁰⁾ Z. f. angew. Chem., 35. Jg. 1922, S. 138.

¹¹⁾ Z. f. phys. Chem., Bd. 108, Jg. 1924, S. 128.

jedes Glas ein anderes Verhältnis der Auslaugbarkeit des Pulvers zu der der Plattenfläche erhalten worden. Wolff hat diese Unstimmigkeit damit erklären wollen, daß die verschiedenen Gläser verschieden splintern und so ungleichartigen Grieß ergeben.

Die Wolff'sche Untersuchung ist schon durch die neueren Ergebnisse mit der Grießmethode an den verschiedensten Stellen widerlegt worden. Die Grießmethode gibt bei richtiger Ausführung gut reproduzierbare und stets zur Zusammensetzung passende Werte. Verschiedene Gläser müssen also beim Zerkleinern gleichartigen Grieß liefern. Die Unstimmigkeit der Wolff'schen und der Schmidt'schen Versuche erklärt sich dadurch, daß die Plattenfläche von Glas zu Glas, verglichen mit der inneren Masse, Verschiedenheiten zeigt. Vor allem liegt aber in diesen Ergebnissen eine weitere Ehrenrettung der vielfach bemängelten Grießmethode. Diese bringt den Charakter eines Glases sehr viel besser zum Ausdruck, als die Untersuchung der Oberfläche des betreffenden Glasgegenstandes. Wo es sich aber darum handelt, eben das Verhalten der tatsächlichen Oberfläche festzustellen, muß für Flachglas die Trogmethode benützt werden. Werden Grießmethode und Trogmethode kombiniert, so werden noch bessere Einblicke in die Art des Glases erhalten.

b) Gläser älterer Untersuchungen.

Von diesen Gläsern liegt natürlich die Oberflächen-Untersuchung im Sinne von Mylius nicht vor. Immerhin ist es interessant, das mit anderen Methoden beobachtete Verhalten mit dem Isolyten-System zu vergleichen.

In der zitierten Arbeit von Keppeler und Ippach sind an Flachgläsern, soweit sie Natron-Kalk-Kieselsäure-Gläser sind, folgende Gußflachgläser untersucht worden:

	Gefundene Auslaugbarkeit
Altes Spiegelglas von Saint Gobain (L)	23
Geripptes Rohglas von Schalke (M)	21
Altes Spiegelglas von Schalke (N)	24
Spiegelglas von Herzogenrath 1888 (P)	26

Wie Bild 3 zeigt, liegen die Zusammensetzungen dieser Gläser in einem engen Gebiet, das etwa den Isolyten 25 bis 28 angehört, während die Untersuchung 23, 21, 24 und 26 ergibt. Es herrscht also nahe Uebereinstimmung zwischen Isolytenschätzung und Untersuchung. Es ist bemerkenswert, daß diese älteren Spiegelgläser durchweg der Klasse II angehören. Es sind die besten Gläser, die sich unter den Industriegläsern der Arbeit Keppeler und Ippach finden.

Interessant in diesem Zusammenhang dürften auch die Analysen von Flachglas sein, die von Edwin P. Arthur im Journal of the American Ceramic Society 1926, Seite 203, gegeben sind. Sie sind in der Zahlentafel II zusammengestellt. Gleichzeitig ist im Kopf dieser Zahlentafel bemerkt, mit welcher Bezeichnung die Gläser in das Diagramm Bild 3 eingetragen sind. Ferner sind unter die Tafel die Auslaugbarkeitswerte gesetzt, die sich auf Grund des Isolyten-Systems für die mitgeteilte Zusammensetzung schätzen lassen, schließlich auch die hydrolytische Klasse, in welche die Gläser auf Grund dieser Schätzung einzuklassieren sind.

Es ist bemerkenswert, daß die Fenstergläser auch dieser Untersuchung fast durchweg der Klasse II angehören. Sie sind allerdings nicht ganz so witterungsbeständig, wie die alten Spiegelgläser L, M, N und P. Das amerikanische Fourcault-Glas (Frc.) gehört der Klasse III an. Dies bestätigt die allgemeine Erfahrung, daß die Fourcaultgläser meist etwas weicher eingestellt sind.

Zahlentafel II.

Bezeichnung in Bild 3	Hgb	Lb	St	Colb.	Frc.
	Handgeblasen	Lubbers	Slingluff	Colburn	Fourcault
SiO ₂	71,9	74,3	73,1	72,8	73,8
CaO }	14,2	12,6	14,2	13,1	11,1
MgO }					
Na ₂ O	13,9	13,1	12,7	14,1	15,1
Nach den Isolyten geschätzte Auslaugbarkeit	35	34	28	35	44
hydrolyt. Klasse . .	II	II	II	II	III

Von einem gewissen Werte dürfte auch der Vergleich der von Weber (a. a. O.) in der zitierten Arbeit schon 1879 gegebenen Analysen sein. Er teilt auf Grund seiner qualitativen Salzsäureprobe die Gläser in drei Klassen ein:

- Bewährte Gläser
- Gläser von mittlerer Beschaffenheit
- Mangelhafte Gläser.

Von diesen Tafelgläsern können natürlich nur die reinen Natron-Kalk-Gläser benützt werden, da wir uns in dieser Arbeit auf diese Gläser beschränken wollen. Im Bild 3 sind die aus der Weber'schen Arbeit entnommenen Gläser mit einem kleinen Kreis, dem ein, zwei bzw. drei Strichelchen angeheftet sind, je nach dem Weber das Glas als „bewährt“, „mittel“ oder „mangelhaft“ bezeichnet, eingetragen. Jedes Glas ist mit der von Weber benutzten Nummer gekennzeichnet. Es zeigt sich nun, daß die bewährten Flachgläser 32 bis 38 aus Webers Arbeit alle in Klasse II gehören. Die mangelhaften Flachgläser der Nummern 13—17 und 21, soweit sie geringen oder keinen Kaligehalt haben, fallen entweder auf die Isolyte 100 oder darüber hinaus. Sie werden also auch nach unserem Isolyten-System ins Gebiet (V) der mangelhaften Gläser verwiesen. Was die Flachgläser mittlerer Beschaffenheit betrifft, so liegt die Mehrzahl dieser Gläser, 23 und 25 bis 28, in Klasse III und IV. Eine genauere Unterscheidung konnte Weber auf Grund seiner Salzsäuremethode nicht treffen. Die Gläser 29 und 30 liegen nahe der Isolyte 40, also auf der Grenze zwischen II und III. Nur das Glas 31 gehört der Analyse nach vollkommen in die Klasse II und legt sich mitten in die Gruppe der alten, bewährten Spiegelgläser. Es ist aber bemerkenswert, daß Weber von allen drei Proben sagt, daß sie einen sehr geringen Hauch durch die Salzsäurebehandlung erhalten hätten. Ferner sagt er von ihnen, sie bilden „den Uebergang zu der folgenden Kategorie“, d. i. der bewährten Gläser.

Von den 21 von uns betrachteten Gläsern Webers stimmt seine Beurteilung mit der unseren in 18 Fällen vollkommen, in 3 nahezu überein. Seine Forderungen an die Güte von Flachglas würden nun im Lichte unseres Isolyten-Systems bedeuten, daß in der Praxis bewährte Fenstergläser der hydrolytischen Klasse II angehören, daß die Gläser der Klasse III und IV zunehmend weniger geeignet sind und Fenstergläser der Klasse V unbrauchbar sind.

Man sieht, daß auch hier wieder die spätere Klasseneinteilung von Mylius Grenzen herausgegriffen hat, die in der Praxis von Bedeutung sind.

Grenzen der praktischen Brauchbarkeit.

Das Ergebnis der vorhandenen Untersuchungen reicht aber nicht aus, um klar zu sagen, wo für die verschiedenen Flachglasgruppen die Grenze der praktischen Brauchbarkeit liegt. Dies wird erschwert, weil die Beanspruchungen, selbst wenn man die klimatischen Einflüsse gleichsetzt, verschieden sind. Vor allem darf die verhältnismäßig starke Einwirkung der Verpackung und Lagerung nicht außer Acht gelassen werden. Für Fenster, die im guten Zustande eingesetzt sind, kann aber folgendes gesagt werden: Bis zu einer gewissen Grenze der Angreifbarkeit wird die Oberfläche im Gebrauch gebessert. Jenseits dieser Grenze wird der fortgesetzte Eingriff der Witterung immer tiefer greifen und zu weitgehender Zersetzung der Oberflächen führen. Ein deutliches Beispiel für die Verbesserung durch den Gebrauch gibt das alte Fensterglas Nummer 6 in Zahlentafel I, das viele Jahre in einem nach Westen gelegenen Fenster im Gebrauch war. Die dauernde Benetzung durch den Regen, sowie das regelmäßige Putzen haben zu einer wesentlichen Verbesserung der Oberfläche geführt. Sowohl die Zusammensetzung wie die Grießprobe weisen das Glas in die hydrolytische Klasse III. Nach dem Vorhergehenden dürfen wir also annehmen, daß dieses Glas ursprünglich auch in der Oberfläche die Eigenschaften der Klasse III gezeigt hat. Durch die Benützung ist es aber soweit gebessert, daß die Oberfläche, nach Mylius, 3 Stunden bei 80° mit Wasser ausgelaugt, nur 0,013 mg je dcm² abgibt, also der Klasse I angehört. Dies scheint uns ein außerordentlich beachtenswertes Ergebnis. Demnach sind Gläser der Klasse III noch ausreichend witterungsbeständig. Es wird nun notwendig sein, die Grenze noch näher aufzusuchen, bei der unter unseren klimatischen Bedingungen das Glas keine Verbesserung, sondern einen dauernden, allmählich zur Mattierung und Zersetzung der Oberfläche führenden Angriff zeigt.

Vergleicht man nun die neueren Gläser, die in vorliegender Arbeit zur Untersuchung kamen, mit den eben erwähnten Forderungen Weber's, so ist zunächst festzustellen, daß nur eine kleine Anzahl jener Gläser „bewährt“ im Sinne Webers ist, d. h. der Zusammensetzung nach in die hydrolytische Klasse II einzureihen ist. Man würde aber doch wohl zu weit gehen, wenn man damit sagen wollte, daß die heutigen Flachgläser den an sie gestellten Ansprüchen praktisch nicht genügen. Wir möchten glauben, daß für normale Bedürfnisse die Weber'schen Ansprüche etwas zu hoch gestellt sind. In der Tat hat sich in der Technik selbst, in den seit Webers Arbeit vergangenen Jahren, als handelsübliche Ware ein Typus herausgebildet, der zwar, verglichen mit den bewährten Gläsern Webers, etwas weicher ist, auf der anderen Seite aber die zu stark angreifbaren Gläser so gut wie ganz ausschaltet und so den normalen Bedingungen der Praxis gerecht wird. Dieser „Typus“ des neueren Flachglases zeigt sich auch darin, daß die meisten der neuerdings untersuchten Gläser ihrer Zusammensetzung nach sich auf einem engen Gebiet der graphischen Darstellung anhäufen. Dies Flachglasgebiet ist in Bild 3 durch einen gestrichelt ausgezogenen Kreis umgrenzt. Es ist hervorzuheben, daß auch das neuere Guß-Spiegelglas, das sogenannte „Kristallspiegelglas“, diesem Gebiet angehört, während die älteren Gußspiegelgläser (vergl. die Gläser L, M, N und P) außerhalb des Gebietes liegen und sich der hydrolytischen Klasse I nähern.

Will man in der Differenzierung weitergehen und eine Trennung der neueren Gläser in Fensterglas und Spiegelglas vornehmen, so wären, nach unseren Ergebnissen, innerhalb des Flachglasgebietes die Fenstergläser mehr in dem der Klasse III angehörenden Gebiet und das Guß-Spiegelglas in der Klasse II zu suchen.

Wir glauben, daß Flachgläser der Klasse II allen vorkommenden Ansprüchen genügen, daß aber unter normalen Verhältnissen in unserem Klima auch Gläser der ersten Hälfte der Klasse III, also in unserem Isolyten-System bis zur Isolyte 50, als ausreichend widerstandsfähig bezeichnet werden müssen. Es ist dabei besonders zu beachten, daß derartige Gläser in der Benützung eine natürliche Verbesserung der Oberfläche erleben.

Andererseits ist aber auch zu beachten, daß hohe Feuchtigkeit und gesteigerte Temperatur, besonders aber auch stagnierende dünne Feuchtigkeitshäutchen schon bei mäßiger Temperatur den Angriff auf das Glas außerordentlich steigern. Daraus ergibt sich, daß Flachgläser, die als Fenster eingebaut, unter normalen Umständen vollkommen den Ansprüchen in unserem Klima genügen, bei feuchter Lagerung, in ungünstiger wasseranziehender Verpackung und in warmen feuchten Klimaten auch als Fenster Oberflächen-Erosionen zeigen können. Dies wäre besonders für Exportglas zu berücksichtigen. Inwieweit diese Einflüsse eine Steigerung der Qualität fordern, muß durch weitere Versuche und Erfahrungen aufgeklärt werden.

Frl. Dipl.-Ing. Christel Kraft danken wir auch an dieser Stelle für die Ausführung einer Reihe genauer Analysen.

Zusammenfassung.

I. Für die Untersuchung von Flachglas wurde eine neue Prüfungsmethode ausgearbeitet, bei der das zu untersuchende Glas als Wand eines Troges verwendet wird. Dieser Trog wird mit Wasser gefüllt und so bei 80° während 3 Stunden die Alkaliabgabe des Wandglases bestimmt, die zur Kennzeichnung des Glases dient.

II. Eine Reihe von Flachgläsern neuerer Fabrikation wurde analysiert und sowohl nach der neuen Trogmethode, wie nach der Gießmethode auf Angreifbarkeit untersucht und die aus der Analyse zu erwartende Angreifbarkeit geschätzt. Die sämtlichen Werte wurden unter sich verglichen. Im wesentlichen zeigte sich Uebereinstimmung der 3 Methoden. Abweichungen deuten darauf hin, daß die Oberflächen der Gläser weniger definiert sind und stärker unter dem Einfluß von Herstellungsart und Nachbehandlung stehen als das Innere der Gläser.

III. Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung wurden auch mit denen älterer Arbeiten verglichen. Dabei ergab sich, daß gute für Verglasungszwecke dienende Gläser der hydrolytischen Klasse II angehören, daß aber unter normalen Bedingungen auch Gläser in der ersten Hälfte der hydrolytischen Klasse III gut verwendbar sein dürften. Dabei ist feuchte warme Lagerung, länger dauernde Berührung mit feuchten Gegenständen, sowie die Verwendung in heißen, feuchten Klimaten als anormal zu betrachten. Die letzteren Einflüsse sind noch näher aufzuklären.

Goethes Anschauungen über das Glas.

Von Dr. F. H. Zschacke.

Mitteilung aus dem Glastechnischen Laboratorium der Technischen Hochschule Berlin.

(Eingeg. 23. Januar 1928.)

Anläßlich der 7. Tagung der Deutschen Glastechnischen Gesellschaft zu Weimar wurde auf die Bedeutung hingewiesen, welche Goethe als Naturwissenschaftler für die Wissenschaft noch immer hat, und eine kurze Ausführung in den Glastechnischen Berichten (Bd. V, Jg. 1927, S. 298) zeigt, daß Goethes umfassender Geist auch großes Interesse an der damaligen glastechnischen Wissenschaft nahm.