

einiger Sorgfalt zu behandeln, da Iridium leicht ein flüchtiges Oxyd bildet und so die Röhre zerstört werden kann. Diese Eigenschaft haben Platin-Rhodiumröhren mit 10% Rh bzw. Platin-Iridium-Röhre nicht; sie sind zwar nur für Temperaturen bis 1600° oder 1650° C geeignet, aber man kommt in den meisten Fällen mit einer solchen Temperatur ohne weiteres aus.

Für manche Zwecke verwendet man als Aufsatz ein Vergleichsokular, Bauart E. Leitz, Wetzlar, das in der Mitte das halbkreisförmige Gesichtsfeld aufweist. Unter dem zweiten Okular kann man entweder den Pyrometereinsatz hineinsetzen oder ein zweites Mikroskop aufbauen, so daß man ohne weiteres Vergleichen anzustellen vermag. Der Apparat ist in meinem Laboratorium unentbehrlich geworden, weil er eine ständige Kontrolle der Versuchs-Schmelzen ermöglicht, und jeder, der synthetisch gearbeitet hat, weiß, mit wie großer Mühe solche Schmelzen verbunden sind, da einem der Tiegel durchbrennt, oder das Material ungleichmäßig schmilzt usw. Man kann damit auch in den kleinsten Mengen immer für eine gleichmäßige Mischung sorgen. Zu welchen Möglichkeiten das Erhitzungsmikroskop in der Glasforschung berufen ist, das kann aus dem Vortrag des Herrn Dr. Späte entnommen werden, der die Möglichkeiten seiner Anwendung geschildert hat. Ich wollte Ihnen lediglich einige kleine Hausmittel demonstrieren und erklären, damit sie sehen, wie man sich mit den einfachsten Mitteln, die schließlich jedem zugänglich sind, einen solchen Apparat zu konstruieren vermag. Denn ein Wechselstromtransformator, wie er zu Schweißzwecken gebaut wird, steht wohl den meisten Werken zur Verfügung; man kann sich daher leicht in den Besitz eines solchen niedriggespannten Wechselstromes setzen.

Neuere Anschauungen über die Konstitution des Glases.*)

Von Privatdozent Dr.-Ing. H. S a l m a n g, Aachen.

Das Glas ist fast so lange bekannt wie die menschliche Kultur. Man könnte also der Meinung sein, daß es zu den best bekannten technischen Erzeugnissen gehört. Merkwürdigerweise ist diese Ansicht un begründet; denn wir kennen wohl die Zahl und die Mengen der in ihm enthaltenen chemischen Elemente und seine physikalischen Eigenschaften, leider aber wenig über die Art, wie die einzelnen Elemente zusammengesetzt sind, d. h. über seinen molekularen Aufbau. Das liegt daran, daß das Glas in einem wesentlichen Punkte von der Mehrzahl der festen Körper verschieden ist: Seine Molekülbausteine sind nicht zu einem Gitter geordnet, und man kann deshalb mit den physikalisch-mineralogischen und den röntgenographischen Untersuchungsmethoden, die bei den gewöhnlichen festen Körpern, den Kristallen, so ausgezeichnete Dienste leisten, beim Glase nur wenig erreichen. Dieser Unterschied der Gläser von den Kristallen ist so groß, daß wir uns nach dem Vorschlage von T a m m a n n daran gewöhnt haben, die Gläser als Flüssigkeiten von außerordentlich hoher Viskosität aufzufassen.¹⁾ Diese Anschauung beruht im wesentlichen auf den Tatsachen, daß Gläser und Flüssigkeiten nach allen Richtungen hin physikalisch gleichartig (isotrop) sind, und daß das flüssige Glas ganz allmählich, ohne festliegenden Erstarrungspunkt und ohne Schmelzwärme, in eine starre Form übergeht, wobei die Viskosität von 1600° bis 400° C im Ver-

*) Eingegangen am 10. April 1925.

¹⁾ G. T a m m a n n, Glastechn. Ber., Bd. III, Jg. 1925/26, Heft 3, S. 73—87.

hältnis von 1 : 100 Milliarden zunimmt. Die Kristalle verhalten sich in beiden Fällen anders. Sie sind physikalisch nicht gleichartig, und besonders kennzeichnend ist ihnen eine jeder Kristallart eigentümliche äußere Form, die den Gläsern abgeht, und ein Schmelzpunkt, bei dem die Verwandlung in den anderen Aggregatzustand unter Energieaufnahme (Schmelzwärme) stattfindet.

Wenngleich uns zur Zeit noch keine Mittel zur Verfügung stehen, den Feinbau amorpher Stoffe, z. B. der Gläser, unmittelbar zu ergründen, so sind doch durch Beobachtung der Eigenschaften der Gläser mancherlei Hinweise gefunden worden, die es erlauben, sich ein Bild von ihrer Beschaffenheit zu machen.

Die Ionen im Glase.

Versuche über die Ermittlung des Aufbaues der Gläser sind auf chemischem und auf physikalischem Wege gemacht worden. Ersterer hatte vor allem darin zu bestehen, einmal festzustellen, welche chemischen Verbindungen im Glase und in den Entglasungsprodukten vorliegen. Das meiste Licht hat die Elektrolyse des Glases gebracht. 1854 beobachtete Buff, daß Glas als Zwischenelektrolyt zwischen Zinkamalgam und Quecksilber verwendet werden kann. In der Folgezeit wurde von Warburg, Tegetmayer, Le Blanc, Foussereau, Lorenz u. a. gezeigt, daß das bei Zimmertemperatur so schlecht leitende Glas bei höheren Temperaturen ein ausgezeichnete Stromleiter wird.²⁾ Es ähnelt dabei am meisten den geschmolzenen Salzen, denn es wird wie diese vom Strom zersetzt. Auch fällt im Gegensatz zu den Metallen und in Übereinstimmung mit den Salzen der elektrische Widerstand mit der steigenden Temperatur. Ein Teil des Glases, und zwar vorzüglich die Alkalien, wandert mit dem Strom, und zwar am leichtesten Lithium und Natrium, etwas weniger Kalium, während Calcium, Magnesium, Aluminium und die Schwermetallkationen fast unbeweglich sind. Völlig unbeweglich sind die sehr komplexen Silikat-, Aluminat- und Boratreste. Hieraus darf gefolgert werden, daß im Glase einfache Alkalisilikate vorkommen, die, besonders bei höherer Temperatur, dissoziiert sind. Diese elektrolytischen Dissoziationsprodukte machen etwa 15—35% des Glases aus.

Die Produkte der Entglasung.

Ein anderer Weg, Kenntnis vom Glase und zwar besonders vom Spiegelglase zu erlangen, ist von Morey und Bowen³⁾ eingeschlagen worden. Sie arbeiteten im geophysikalischen Laboratorium des Carnegie-Institutes in Washington nach einer seit Jahren dort gebräuchlichen Methode. Bei dieser strebt man die Ermittlung der Zusammensetzung von Silikatschmelzen in der Weise an, daß man solche Schmelzen abschreckt und die Erstarrungsprodukte einzeln untersucht. Man kann derartig auf chemischem und mineralogisch-physikalischem Wege die Zusammensetzung der einzelnen Kristalle ermitteln. Das Abschrecken muß so schnell vor sich gehen, daß eine Gewähr für die Erhaltung der Struktur der Schmelze gegeben ist. Wird die Schmelze eines Glases von einer Temperatur oberhalb des Schmelzpunktes abgeschreckt, so enthält das Erstarrungsprodukt, falls keine spontanen Umlagerungen auftreten, nur Gläser; durch Abschrecken bei tieferen Temperaturen entstehen außerdem in der Schmelze schwimmende Kristalle. Man kann so besonders die in den Schmelzen vorliegenden Entglasungsprodukte und die Entglasungstemperaturen erfassen. Wenngleich

²⁾ W. Eitel, Glastechn. Ber., Bd. III, Jg. 1925/26, Heft 6, S. 202—205.

³⁾ G. W. Morey und N. L. Bowen, Journ. Soc. Glass Technol., Bd. IX, Jg. 1925, S. 226—264.

so über den Feinbau des Glases unmittelbar nichts ermittelt wird, so wird doch die Beständigkeitsgrenze des glasigen Zustandes gegen den kristallisierten Zustand weitgehend festgelegt. Morey und Bowen fanden, daß in einer aus wechselnden Mengen von Kieselsäure, Natriumsilikat und Calciumsilikat bestehenden Schmelze bei der Abkühlung folgende 10 Verbindungen erhalten wurden: Kieselsäure in allen 3 Modifikationen: Quarz, Tridymit und Cristobalit, Meta-Calciumsilikat in den beiden Modifikationen α - und β -Wollastonit, ferner $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ und $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2 \text{SiO}_2$. Diese Verbindungen waren schon bekannt. Neu gefunden wurden: $2 \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 3 \text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2 \text{CaO} \cdot 3 \text{SiO}_2$ und $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3 \text{CaO} \cdot 6 \text{SiO}_2$. Auf diese Art ist von dem großen System $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ nur ein Teil und zwar der kieselsäurereichere Teil untersucht worden. Es ist derselbe, der die technisch wichtigen Spiegelgläser umfaßt.

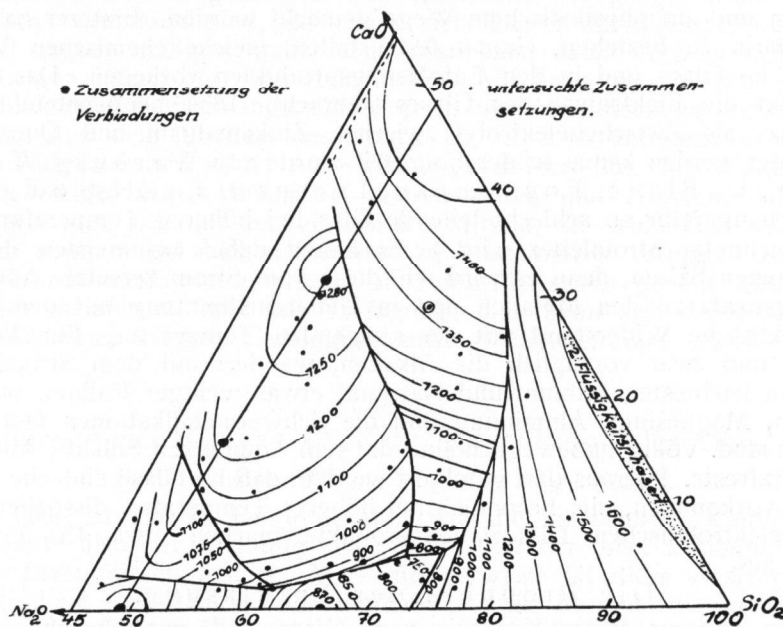


Bild 1.

Im Bild I bedeuten die schwachen Linien Isothermen (Linien gleicher Erstarrungs-Temperatur), in Bild 2 verbinden sie die Phasen, die im Gleichgewicht gemeinsam auftreten können. Die Pfeile zeigen das Temperaturgefälle an. Die starken Linien in beiden Bildern begrenzen das Feld, in welchem die einzelnen Phasen stabil sind. Die Spiegelgläser liegen innerhalb eines Dreiecks zwischen den Phasen $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2 \text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} \cdot 3 \text{CaO} \cdot 6 \text{SiO}_2 - \text{SiO}_2$ bei einem ternären Eutektikum von der Zusammensetzung 21,3 Na_2O , 5,2 CaO , 73,5 SiO_2 , welches bei 725°C erstarrt. Solche Gemische kristallisieren aber wegen der hohen Viskosität der Schmelze bei so niedrigen Temperaturen äußerst schwierig. In der Praxis umgeht man die Entglasung dadurch, daß man oberhalb der Erstarrungstemperaturen arbeitet. Gläser mit 15% CaO würden unterhalb 1050°C zur Entglasung neigen, bei 10% CaO erst unterhalb 1000°C , bei 5% CaO erst unterhalb 750°C . Leider ist ein Glas mit so geringem Kalkgehalt nicht gegen Wasser beständig. Die Entglasung wird durch geringe Mengen von Fe_2O_3 , Al_2O_3 , MgO und K_2O zurückgedrängt. Diese sogenannten Verunreinigungen der Gläser, die z. T.

aus der Hafennasse stammen, sind also unentbehrliche Glasbildner. Das ternäre System $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ wird dadurch außerordentlich kompliziert.

Auf dieselbe Weise hat man sich durch die von Day und von Wietzel⁴⁾ festgestellten Beständigkeitsbereiche der 3 Kieselsäuremodifikationen Kenntnis von den Entglasungsprodukten des Kieselglases verschaffen können.

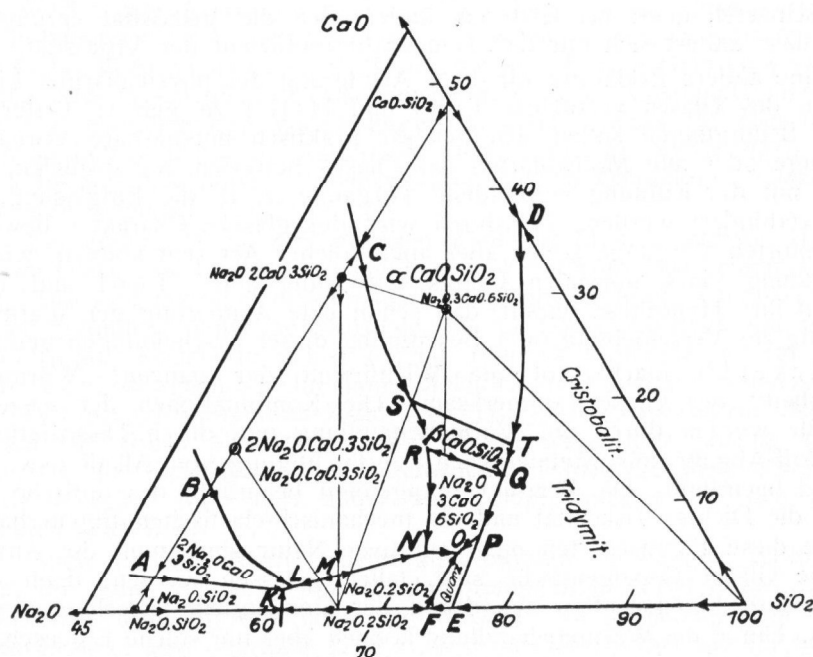


Bild 2.*)

Durch Erweiterung dieser Arbeiten wird es vielleicht später möglich sein, zwischen Gläsern und Entglasungsprodukten quantitative Beziehungen aufzudecken, die zur Kenntnis der Konstitution der Gläser beitragen könnten.

Physikalische Eigenschaften und Wärmebehandlung.

Von gleicher Bedeutung wie diese physiko-chemischen Untersuchungsmethoden dürften die rein physikalischen sein. Bei der Festlegung der physikalischen Konstanten der Gläser fiel es auf, daß dieselben bei den Temperaturen der Rotglut eine Änderung aufwiesen. Die Kurven der physikalischen Eigenschaften in Abhängigkeit von der Temperatur zeigen infolgedessen mehr oder weniger scharfe Knickpunkte zwischen 700° und 900° C. Das gilt von der spezifischen Wärme, dem Ausdehnungskoeffizienten, der Dichte, dem Brechungsindex, der elektrischen Leitfähigkeit nach der Wiedererhitzung gespannter Gläser, des photo-elastischen Effektes und der Bildsamkeit.⁵⁾

H. Le Chatelier⁶⁾ hat daraufhin die Theorie aufgestellt, daß die Gläser zwischen 700° und 900° C eine allotrope Umwandlung erleiden. Er

*) Im Bild 2 muß die Formel neben B heißen: $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2 \text{CaO} \cdot 3 \text{SiO}_2$ (statt $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 3 \text{SiO}_2$).

4) Wietzel, Zeitschr. f. anorgan. Chem., Bd. 116, Jg. 1920, S. 71.

5) W. E. S. Turner, Journ. Soc. Glass Technol., Bd. IX, Jg. 1925, S. 147—166.

6) H. Le Chatelier, Comptes rendus, Bd. 179, Jg. 1924, S. 517.

hat damit eine Parallele zu dem geschmolzenen Schwefel gezogen, bei dem oberhalb 250° C ebenfalls eine Aenderung der physikalischen Eigenschaften eintritt. Von einer allotropen Umwandlung bei flüssigen Körpern kann man sich allerdings keine rechten Vorstellungen machen, da ihre Molekül-Bausteine ungeordnet sind. Es könnte also nur, wie beim geschmolzenen Schwefel, eine Depolymerisation des großen Moleküls in kleinere Moleküle in Frage kommen. Die Verhältnisse liegen beim Glase aber anders als beim Schwefel, denn bei letzterem ändert sich die Viskosität sprunghaft, beim Glase ändert sich nur der Temperaturkoeffizient der Viskosität.

Eine andere Erklärung für diese Aenderung der physikalischen Eigenschaften des Glases versuchen Tool und Hill⁷⁾ zu geben: Unter gewissen Bedingungen sollen sich gewisse praktisch umkehrbare Vorgänge, die einige oder alle Molekülarten des Glases betreffen, so abspielen, daß andere mit der Kühlung verbundene Vorgänge, z. B. die Entglasung, dadurch verhindert werden. Hierdurch wird der glasige Charakter bewahrt. Die gestörten Vorgänge sollen aber auch solcher Art sein können, wie sie zur Bildung eines normalen Glases notwendig sind. Tool und Hill gründen ihre Hypothese darauf, daß schon eine Aenderung der Wärmebehandlung zur Verschiebung oder Beseitigung dieser Erscheinungen genügt*).

Eckert⁸⁾ macht auf die Wichtigkeit der ganzen „Wärmevergangenheit“ des Glases aufmerksam: Die Kombinationen der einzelnen Moleküle werden durch die Wärmebehandlung und durch Dissoziationen, Sauerstoff-Abgabe aus Metalloxyden, Verflüchtigung von Alkali usw. tiefgreifend beeinflußt. Die Wärmevergangenheit beeinflußt das optische Verhalten, die Dichte, Viskosität und die mechanisch-elastischen Eigenschaften. Da alle diese Eigenschaften nicht additiver Natur sind, muß die Ansicht, daß die Gläser Oxydgemische sind, fallen gelassen werden; denn dann müßten ihre Eigenschaften aus denen der Gemengteile errechnet werden können. Durch die Wärmebehandlung können aber nur solche Eigenschaften verändert werden, welche Funktionen der Atomhülle sind. Die physikalischen Eigenschaften eines Atomes haben ihre Ursache nämlich teils im Kern, teils im Randbereich des Atomes. Zu ersteren zählen die Röntgenstrahlenspektren, zu letzteren Molekularvolumen, Elastizität, Kohäsion, optische Absorption, Schmelzpunkt usw. Nun ist bei Gläsern die Röntgenstrahlen-Absorption einfach additiv, ganz anders aber die von der Hülle des Atomes ausgehenden Eigenschaften, die alle mehr oder weniger deutlich den Einfluß der „Wärmevergangenheit“ aufweisen. Das gilt besonders von den sog. konstitutiven Eigenschaften, wie Kohäsion und Viskosität. Dieses Verhalten deutet auf große Molekularkomplexe der Silikat-, Borat- und Aluminate hin, die in dem Ueberschuß der Kieselsäure gelöst sind. Auch bei reinem Kieselglas ist nach Eckert eine Beeinflussung der konstitutiven Eigenschaften durch die Wärmebehandlung nachweisbar, weshalb auch hier eine Verkettung von Molekülen angenommen werden darf.

Molekular-Komplexität.

Ueber die von Eckert erwähnte Molekular-Komplexität hat W. E. S. Turner (s. o.) Betrachtungen angestellt. Er bringt, in Ermangelung

⁷⁾ A. Q. Tool u. E. E. Hill, Journ. Soc. Glass Technol., Bd. IX, Jg. 1925, S. 185—207.

^{*)} Le Chatelier hat neuerdings festgestellt, daß diese sprunghafte Aenderung in den physikalischen Eigenschaften eine Eigenschaft des glasigen Zustandes ist. Eine Erklärung dafür kann noch nicht gegeben werden. (Journ. Soc. Glass Technol., Bd. IX, Jg. 1925, S. 99.)

⁸⁾ F. Eckert, Journ. Soc. Glass Technol., Bd. IX, Jg. 1925, S. 267—272.

streng beweisender Experimental-Untersuchungen, die uns ja noch fehlen, eine Menge von Wahrscheinlichkeits-Beweisen herbei.

Das Molekulargewicht einer Flüssigkeit kann aus ihrer Oberflächenspannung bei einer bestimmten Temperatur berechnet werden, gemäß der Eötvös'schen Gleichung:

$$\frac{\gamma_1 (M \cdot v_1)^{2/3}}{t_2 - t_1} - \frac{\gamma_2 (M \cdot v_2)^{2/3}}{t_2 - t_1} = k.$$

Der Wert dieser Konstante k beträgt bei den meisten Flüssigkeiten 2,12. Bei polymerisierten Flüssigkeiten ist er kleiner. Turner wertete nun die von E. W. Washburn, G. R. Shelton und E. E. Libman⁹⁾ veröffentlichten Messungen der Oberflächenspannung von Natronkalkgläsern aus: Setzte er einmolekulige Verbindungen im Glase voraus (M also ungefähr 500), so betrug k nur bei kalkfreiem Glase 2,11; bei kalkhaltigen Gläsern fiel k bis auf 0,57 hinab. Polymerisation liegt in kalkhaltigen Gläsern also sehr wahrscheinlich vor.

Ein anderer Weg zum gleichen Ziele ergibt sich aus der Tatsache, daß im Glase eine Lösung von Silikaten in Kieselsäure, also einem Lösungsmittel von sehr niedriger dielektrischer Konstante vorliegt. Turner¹⁰⁾ hatte früher gefunden, daß eine Substanz, die in Lösungsmitteln von niedriger dielektrischer Konstante gelöst ist, ein höheres Molekulargewicht hat, als wenn das Lösungsmittel eine hohe dielektrische Konstante aufweist. Z. B. hat Tetrapropyl-Ammonium-Jodid, $N(C_3H_7)_4J$, in Chloroform ($K=5$) ein 5 mal so großes Molekulargewicht als in wässriger Lösung ($K=67$). Nun hat die Kieselsäure die außerordentlich niedrige dielektrische Konstante $K=4,35$. Man darf daher auf Komplexbildung bei den gelösten Silikaten schließen.

Auch die Kieselsäure scheint als Komplex vorzuliegen, dafür spricht u. a. ihr hoher Schmelz- und Verdampfungspunkt (1700 bzw. 2230° C). Ueber ihre Molekülgröße ist wenig bekannt. In geschmolzenem Lithiumsilikat Li_2SiO_3 , also oberhalb 1200° C, löst sich Kieselsäure als $(SiO_2)_2$ auf.¹¹⁾ Li_2SiO_3 hat eine niedrige dielektrische Konstante, daher ist nach Turner Polymerisation zu erwarten. Die Kieselsäure der Gläser dürfte, wenigstens bei tieferen Temperaturen, höher polymerisiert sein.

Die chemischen Verbindungen im Glase.

Morey und Bowen fanden als Entglasungsprodukte im Bereiche der technischen Natronkalkgläser SiO_2 , $Na_2O \cdot 2 SiO_2$, $Na_2O \cdot 3 CaO \cdot 6 SiO_2$ und $Na_2O \cdot 2 CaO \cdot 3 SiO_2$. Die Kristalle der beiden Doppelsilikate zersetzen sich oberhalb 1000° C unter Bildung von α - oder β - $CaSiO_3$. Das läßt darauf schließen, daß diese Doppelsilikate sich erst bei der Abkühlung unter 1000° C bilden und vielleicht bei Unterkühlung nicht auskristallisieren, sondern im gewöhnlichen Glase vorkommen, ebenso wie SiO_2 und $Na_2O \cdot 2 SiO_2$. Die Dissoziation der Silikate ergibt sich aus den Erscheinungen der Elektrolyse. Auch Tammann¹²⁾ hat festgestellt, daß geschmolzene Silikate im Gegensatz zu geschmolzenen Karbonaten stark dissoziiert sind.

Der Feinbau des Glases.

Es erscheint gewagt, aus den hier entwickelten und aus anderen nur angedeuteten Angaben ein Bild über die Anordnung der verschiedenen

⁹⁾ E. W. Washburn, G. R. Shelton, E. E. Libman, Univ. of Illinois, Bull. Nr. 140, 21 (1924) 1.

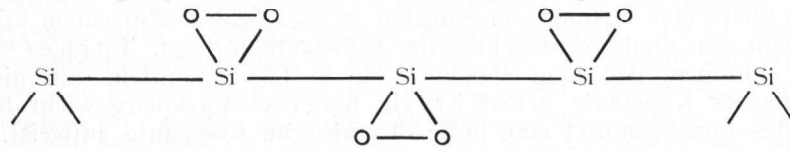
¹⁰⁾ W. E. S. Turner, Molekular-Association, Longmans, London 1915.

¹¹⁾ R. Schwarz u. H. Sturm, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges., 47 (1914), S. 1730.

¹²⁾ G. Tammann, Z. anorg. Chem., 125 (1922), S. 301.

Moleküle, Molekülkomplexe und Ionen im Glase zu entwickeln. Trotzdem ist es nötig, Arbeitshypothesen aufzustellen, die es gestatten, alle diese Erscheinungen zu erklären.

Der Feinbau der Kieselsäure ist von Rob. B. Sosman¹³⁾ so gedeutet worden, daß er immer polymere Formen annimmt. Er denkt sich die einzelnen SiO₂-Gruppen (Triplets) so zusammengefügt, daß die Si-Atome aneinander gereiht sind, wie die Perlen einer Kette. Die O-Atome sind in den kristallisierten Formen so angeordnet, daß die bekannten charakteristischen Gitter durch Bindungen zwischen den O-, bezw. den Si-Atomen benachbarter Triplets zu Stande kommen können. Der Hauptstrang der Si-Atome einer solchen Triplet-Anordnung ist in den kristallisierten Formen spiralig gewunden, wodurch die Modifikations-Aenderungen erleichtert werden. Im Kieselglase ist nun jede Ordnung in der Richtung der Verbindungsfäden der Moleküle und in der Stellung der Triplets zueinander verloren gegangen. Sie bilden ein wirres Knäuel, das bei hohen Temperaturen in voller Bewegung ist und einem Haufen sich ringelnder Würmer gleicht.



Es gelingt mit dieser Hypothese nicht nur, die vielfachen Modifikations-Aenderungen der kristallisierten Kieselsäure auf elegante Art zu erklären, sondern wir können uns auch von den Eigenschaften der amorphen Kieselsäure ein Bild machen. Es ist möglich, sich die Eigenschaft der Unterkühlungsfähigkeit vorzustellen; denn ein Ordnen der im Schmelzzustande verwirrten Fäden bedarf der Zeit, um die Fäden zu Gittern zusammenzutreten zu lassen, was bei räumlich begrenzteren Molekülen ohne weiteres stattfindet. Auch die Tendenz der geschmolzenen Kieselsäure, sich zu langen Fäden ausziehen zu lassen, ist aus der Fadenstruktur der Molekülkomplexe zu folgern. Ferner läßt sich die unerklärlich hohe Durchlässigkeit des Kieselglases für Gase gut deuten: Zwischen den einzelnen Fäden, die ja unregelmäßigen Abstand haben, können besonders die Gase mit kleinem Molekül hindurchtreten. Kieselglas läßt bei gewöhnlicher Temperatur schon Helium (einatomig!) durchtreten, bei 300° C Wasserstoff. Das Heliumatom hat einen Durchmesser von $19 \cdot 10^{-9}$ cm, das Wasserstoff-Molekül von $23 \cdot 10^{-9}$ cm. Die Größe der Löcher im Quarzglase liegt also bei Zimmertemperatur unterhalb $20 \cdot 10^{-9}$ cm. Sie vergrößern sich in dem Maße, wie die Temperatur steigt, wobei ja die Bewegung der Fäden zunimmt. Bei 600° C können bereits Stickstoff ($31 \cdot 10^{-9}$ cm) und die Edelglase (Ar $28 \cdot 10^{-9}$ cm und X $35 \cdot 10^{-9}$ cm) hindurchdiffundieren. Der mittlere Abstand der Fäden liegt also in der Nähe der Molekülgrößen. Bei den dicht und regelmäßig gepackten Kristallen ist der Atomabstand so klein, daß die Diffusion der Gase vernachlässigt werden kann.

Aehnlichen molekularen Aufbau dürfen wir wahrscheinlich auch bei den anderen glasbildenden Oxyden P₂O₅ und B₂O₃ annehmen, wahrscheinlich auch bei den Silikaten, die im glasigen Zustand vorliegen. Rein physikalisch unterscheiden sie sich vom Kieselglase nur dem Grade, nicht aber der Art nach. Die Unterkühlungs-Fähigkeit und die Viskosität sind bei beiden ähnlich, die Diffusion ist allerdings etwas geringer. Die Kieselsäure, die das Lösungsmittel für die Silikate und ihre Dissoziationsprodukte im Glase darstellt, überwiegt darin weitaus. In einem Glase von der Zu-

¹³⁾ Rob. B. Sosman, Journ. Franklin Inst., 194, (1922), S. 2.

sammensetzung Na_2O , CaO , 6SiO_2 ist etwa die Hälfte der Kieselsäure auf die Silikatbildung zu verrechnen, die andere Hälfte bildet das Lösungsmittel. Die Silikate scheinen dem Kieselglase also eingefügt zu sein, ohne seinen Bau wesentlich zu verändern. Aber auch in den glasigen Silikaten selbst scheint die Fadenstruktur der Si-Atome noch vorzuliegen.

Turner (s. o.) faßt diese Erscheinungen nun so zusammen, daß er Silikaglas und die anderen Gläser als eine Art Silikagel auffaßt, als einen Schwamm, dessen Poren bei den Silikatgläsern mit den Silikaten ausgefüllt sind. Die Substanz des Geles bzw. des Silikaglas-Gerüsts besteht aus den einzelnen Silikafäden. Die Fähigkeit sowohl des Geles wie des Glases, Gase zu adsorbieren, sprechen für diese Auffassung. Weitere Stützen ergeben sich aus den Befunden chemischer Untersuchungen von Gläsern.

Salzsäure und Wasser greifen die Oberfläche eines Glases nur im Beginn der Einwirkung an, eine Tatsache, die mit der Bildung einer zusammenhängenden Haut von Kieselgel erklärt werden konnte,¹⁴⁾ die gegen Wasser und Säuren widerstandsfähig ist, von Alkalien aber schnell aufgelöst wird. Nach Angaben Turners konnte der ganze Basengehalt eines Soda-Borosilikatglases durch Säuren entfernt werden, so daß schließlich nur Kieselsäure zurückblieb. Das Glas behielt seine äußere Form bei, bis es beim Trocknen zerbröckelte. Von einem aus dem 14. Jahrhundert stammenden Fensterglase wird an derselben Stelle (S. 165) gleiches berichtet. Dieses Glas war hochbasisch (53,85% SiO_2 , 4,59% P_2O_5 , keine Borsäure) und hinterließ nach der Säurebehandlung ein porzellanartiges Kieselskelett.

Entbehrt somit das Glas auch der Regelmäßigkeiten des Feinbaues der Kristalle, welche deren gesetzmäßige und abwechslungsreiche Einwirkung auf das Licht und die Röntgenstrahlen zur Folge haben, so besitzt es doch eine Fülle von interessanten Eigenschaften. Das Studium derselben wird dazu beitragen, der von der Forschung vernachlässigten amorphen Körperwelt einen gleichberechtigten Platz neben den nach einfachen Gesetzen geordneten Gitterbauten der Kristalle zu sichern.

¹⁴⁾ F. Mylius u. E. Groschuff, Z. phys. Chem. 55 (1907), S. 101.

Referate.

Die Referate sind nach folgenden Gesichtspunkten eingeteilt: 1. Geschichte des Glases; 2. Physikalische und chemische Grundlagen der Glaserzeugung; 3. Rohstoffe für die Glasherstellung; 4. Das Gemenge und seine Aufbereitung; 5. Glasschmelze; 6. Formgebung und Kühlung des Glases; 7. Glasbearbeitung und Veredelung; 8. Fehler des Glases, Bruchursachen; 9. Physikalische und chemische Prüfung und Untersuchungsmethoden; 10. Feuerfeste Stoffe; 11. Ofenbau; 12. Brennstoffe; 13. Feuerungen; 14. Brennstoffvergasung; 15. Erzeugung und Verteilung von Wärme und Kraft, Wärmeschutz; 16. Stoffbewegung, Fördervorrichtungen; 17. Werkseinrichtungen, allgemeine Betriebsführung; 18. Fertigerzeugnisse, Apparate und dergl.; 19. Arbeiter-Fürsorge, Unfallverhütung; 20. Forschungs-, Bildungs- und Unterrichtswesen.

2. Physikalische und chemische Grundlagen der Glaserzeugung.

Ueber die Temperatur der paramorphen Umwandlung des Cristobalites. (Sur la température de transformation paramorphique de la cristobalite.) R. Weil. Compt. rend. Bd. 182, Jg. 1926, S. 1165—1167.

Entgegen den Voraussetzungen der Theorie der molekularen Gleichgewichte im Cristo-

balit nach Smits und den Beobachtungen von Longchambon¹⁾ kommt Verfasser nach seinen thermomikroskopischen Untersuchungen zu dem Schluß, daß die Umwandlung des Cristobalites im Gebiete zwischen 175 und 255° C je nach der thermischen Vor-

¹⁾ Compt. rend. Bd. 181, Jg. 1925, S. 614.