

Bild 35 zeigt zum Schluß einen Vergleich aller drei Verfahren am Beispiel eines Fourcault-Glases mit starken Fehlern. Bild 35a ist das Interferenzbild, 35c das Schlierenbild. Überall dort, wo die Interferenzstreifen fallen, ist das Bild hell, wo sie steigen ist es dunkel. Man sieht also deutlich, daß das Schlierenbild „den Differential-

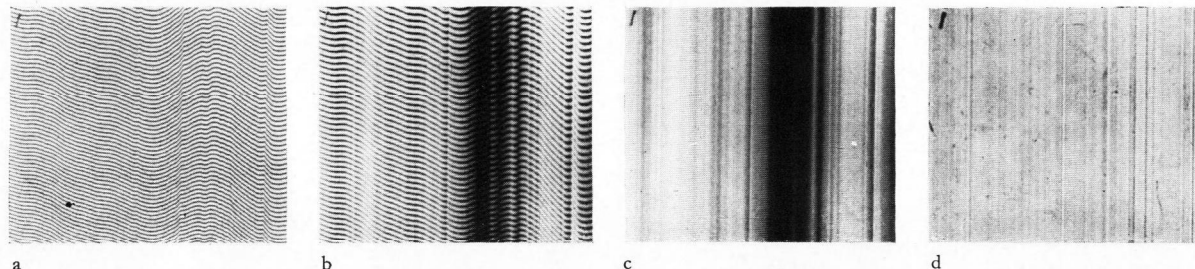


Bild 35. Interferenzbild (a), kombiniertes Interferenz-Schlierenbild (b), Schlierenbild (c), Schattenbild (d) einer Glasplatte mit Zichstreifen.

quotienten“ des Interferenzbildes angibt. Ganz anschaulich kommt das auch in Bild 35b zum Ausdruck, das ein kombiniertes Interferenz-Schlierenbild enthält. Das Schattenbild nun (Bild 35d) ist „der Differentialquotient“ des Schlierenbildes 35c. Überall dort, wo eine gleichmäßige Schwärzung im Schlierenbild auftritt, ist auf dem Schattenbild nichts zu sehen, aber zu den Helligkeitsänderungen des Schlierenbildes ist eine eindeutige Zuordnung festzustellen.

7. Schluß

Wie den vorstehenden Ausführungen zu entnehmen ist, hat jedes der drei Verfahren (Interferenz-, Schlieren- und Schattenverfahren) seine besonderen Vorteile. In einem modern eingerichteten Glaslaboratorium sollte man die Einrichtungen haben, um alle drei anwenden

zu können. Die Möglichkeiten des praktischen Einsatzes ließen sich über die beschriebenen Beispiele hinaus sicherlich vervielfachen; die Anwendungsbeispiele sind nur als Anregungen aufzufassen.

Die in dem Aufsatz abgebildeten Interferenz-, Schlieren- und Schattenaufnahmen sind von Herrn Dipl.-Phys. H. HANNES ausgeführt worden; es sei ihm an dieser Stelle für seine Mitarbeit herzlich gedankt. (23476)

DK 536.63:666.115:546.47:546.723:546.817

Zur Kenntnis der mittleren spezifischen Wärmen einiger technisch wichtiger Glassorten. II. *)

Die spezifischen Wärmen einiger Gläser von spezieller Zusammensetzung.

VON HELMUT HARTMANN UND HERBERT BRAND, Braunschweig.

(Aus dem Anorganisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule Braunschweig.)

(Eingegangen am 7. November 1953.)

In Fortführung früherer Arbeiten wurden die mittleren spezifischen Wärmen für ein zinkhaltiges Glas, ein Bleiglas und zwei eisenhaltige Gläser im Temperaturbereich von 100° bis 1300° C nach der Mischungsmethode mit einem Einwurfskalorimeter gemessen. Komplizierter zusammengesetzte Gläser, z. B. Bleiglas und eisenhaltige Gläser, weichen vom normalen Verlauf der mittleren spezifischen Wärmen ab, was auf innerstrukturelle Umwandlungen zurückgeführt wird. Bei den eisen-(III)-haltigen Gläsern zeigt sich Paramagnetismus, der im Gebiet von 650° C reversibel gegen Null konvergiert. Dies wird mit einem Übergang des Eisen-(III)-Ions in das FeO_4 -Ion in Zusammenhang gebracht.

Im I. Teil dieser Veröffentlichungsreihe [7] wurde über die Messung der mittleren spezifischen Wärmen von vier Gläsern normaler Zusammensetzung berichtet, und die zur Messung verwendete Methode und Apparatur kurz umrissen. Jetzt werden die Ergebnisse weiterer Messungen vorgelegt, die an einem zinkhaltigen Glas, einem Bleiglas mit 29,11% PbO und an zwei eisenhaltigen Gläsern erzielt wurden.

Die Tabelle 1 zeigt die Zusammensetzung der untersuchten Gläser in Gewichtsprozenten, die Tabelle 2 ihre mittleren spezifischen Wärmen in Abhängigkeit von der Temperatur.

Das Zinkoxydglas weicht in seiner Zusammensetzung gegenüber den bisher untersuchten Gläsern insofern ab, als es 6,17% ZnO enthält, während die weiteren Bestandteile in üblichen Gewichtsverhältnissen vorliegen.

Die theoretische Berechnung der mittleren spezifischen Wärme nach SHARP und GINTHER [1] konnte nicht durchgeführt werden, da die Konstanten für ZnO und

Tabelle 1: Zusammensetzung der untersuchten Gläser in Gewichtsprozenten:

	Zn-Glas	Pb-Glas	Braunglas	Schwarzglas
SiO_2 ...	67,33	54,07	72,26	50,32
B_2O_3 ...	2,38	—	—	—
Al_2O_3 ..	2,88	1,96	1,99	1,56
Fe_2O_3 ..	0,14	0,19	0,12	7,08
		einschl. TiO_2		
ZnO ...	6,17	—	—	—
As_2O_3 ..	0,14	—	—	—
As_2O_5 ..	—	1,10	—	—
TiO_2 ..	0,09	s. Fe_2O_3	—	—
MnO ..	0,03	0,06	—	—
Mn_3O_4 ..	—	—	—	23,46
MgO ..	0,14	0,09	Spuren	0,38
CaO ...	6,67	0,75	9,77	4,64
BaO ...	0,001	—	—	—
Na_2O ..	13,74	7,15	14,68	7,97
K_2O ...	0,21	5,72	1,08	0,34
SO_3 ...	0,05	—	—	—
PbO ...	—	29,11	—	—
	99,971	100,20	99,90	95,75

*) Teil I: Glastechn. Ber. 26 (1953) S. 29—33.

As₂O₃ bisher nicht bekannt sind. Eine Berechnung unter Vernachlässigung dieser beiden Komponenten ist von vornherein zu verwerfen, da die Berechnung nach SHARP eine Analysengenauigkeit von 99,8 bis 100,14% voraussetzt.

Das Ergebnis dieser Messungen (Bild 1) zeigt, daß sich die mittleren spezifischen Wärmen durchaus denen anderer Glassorten zuordnen lassen. Sie steigen von etwa 0,20 cal/grad bei 100° bis 0,295 cal/grad bei 1300° an. Bei 650° zeigt sich deutlich eine Unstetigkeit in der Kurve, die auf eine erste Umwandlung im Glase schließen läßt. Das Entglasungsgebiet im Sinne von SCHWIETE und WAGNER [2] ist kaum ausgeprägt, ein Zeichen für den schnellen Zusammenbruch des Netzwerkes. Die Ursache mag darin liegen, daß in diesem Glas 26,73% netzwerkändernde Oxyde im Sinne von STEVELS [3] vorliegen. Da der Anteil an B₂O₃ sehr klein ist, dem Oxyd also, das durch Übergang zu einer Tetraederstruktur den Überschuß an Sauerstoffionen aufnehmen könnte, wird eine Entglasung schon früher einsetzen. Am Beginn des Entglasungsgebietes bei ungefähr 700° ist nur noch wenig Inselbildung vorhanden und das Glas geht bald in die flüssige Phase über.

Beim Bleiglas bereitet die Berechnung der mittleren spezifischen Wärmen ebenfalls Schwierigkeiten wegen des Gehaltes an As₂O₅. Da für dieses Oxyd kein Faktor vorhanden ist, muß die Berechnung von vornherein als fehlerhaft betrachtet werden, weil die von SHARP [1] geforderte Genauigkeit nicht eingehalten werden kann. Eine weitere Schwierigkeit liegt in der Verwendung des Faktors für PbO.

Wie im ersten Teil bereits angedeutet und durch eine Arbeit von KREIDL [4] inzwischen bestätigt, vermag PbO Orthosilikate zu bilden, die glasig erstarren können. Man nimmt deshalb an, daß dieses Oxyd teilweise selbst am Aufbau eines Netzwerkes teilnehmen kann. Aus diesem Grunde wären für PbO zwei Faktoren bei der Berechnung der mittleren spezifischen Wärme erforderlich, der eine für die netzwerkbildende und der andere für die netzwerkändernde Funktion. Durch die zwei variablen Bindungsarten verschieben sich die energetischen Verhältnisse innerhalb des Glases. Als Folge hiervon wäre der Faktor für Blei im Sinne SHARPS [1] zur Berechnung der mittleren spezifischen Wärme bleihaltiger Gläser abhängig vom Bleigehalt.

Noch besser als die in der Tabelle 2 aufgeführten Werte zeigen die in Bild 2 wiedergegebenen Kurven die

Abweichungen der gemessenen von den berechneten spezifischen Wärmen an. Das Kurvenbild des Bleiglases unterscheidet sich von dem des Bleikristallglases (siehe 1. Teil, Bild 4) nicht grundsätzlich. Infolge des höheren

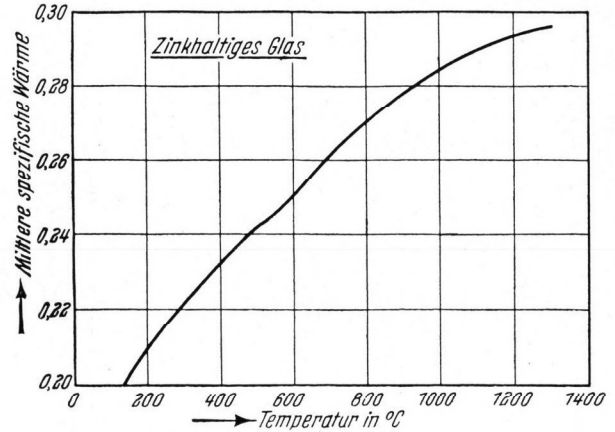


Bild 1.

Bleioxydgehaltes liegen die mittleren spezifischen Wärmen tiefer. Nach einem Knickpunkt in der Kurve bei 500° steigt diese steil bis zum Entglasungsgebiet zwischen 900 und 1050° an, um dann flacher auszulaufen.

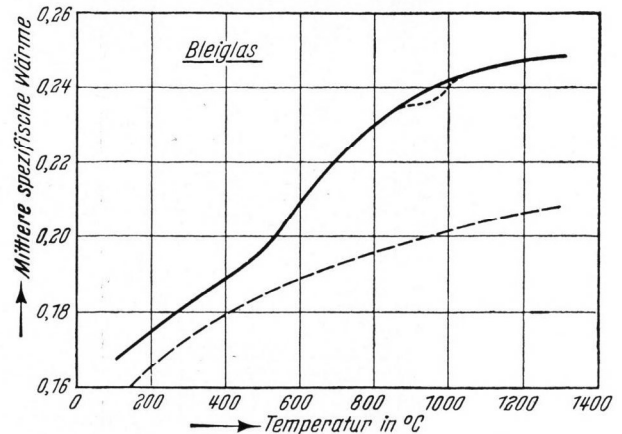


Bild 2.

Die Unstetigkeit des Kurvenverlaufs einerseits und die anfangs dargelegten verschiedenen Einbauverhältnisse des PbO im Glase andererseits werden die Berechnung der mittleren spezifischen Wärmen bleihaltiger

Tabelle 2.
Mittlere spezifische Wärme der Gläser von 20—1300° C.

Temperatur t°	Zn-Glas c ^t _{m20} gemessen	Pb-Glas		Braunglas		Schwarzglas	
		c ^t _{m20} gemessen	berechnet	c ^t _{m20} gemessen	berechnet	c ^t _{m20} gemessen	berechnet
100	0,1931	0,1666	0,1531	0,1964	0,1981	0,1892	0,2008
200	0,2028	0,1746	0,1641	0,2098	0,2156	0,1984	0,2163
300	0,2212	0,1817	0,1719	0,2223	0,2296	0,2072	0,2288
400	0,2323	0,1886	0,1783	0,2326	0,2410	0,2155	0,2392
500	0,2414	0,1968	0,1838	0,2422	0,2505	0,2228	0,2477
600	0,2495	0,2104	0,1883	0,2522	0,2583	0,2322	0,2548
700	0,2611	0,2218	0,1922	0,2674	0,2653	0,2503	0,2609
800	0,2702	0,2306	0,1955	0,2737	0,2712	0,2577	0,2661
900	0,2777	0,2322	0,1989	0,2792	0,2764	0,2642	0,2708
1000	0,2840	0,2415	0,2010	0,2842	0,2809	0,2700	0,2750
1100	0,2892	0,2442	0,2033	0,2887	0,2850	0,2756	0,2787
1200	0,2932	0,2457	0,2054	0,2920	0,2886	0,2799	0,2819
1300	0,2956	0,2468	0,2069	0,2946	0,2917	0,2827	0,2848

Gläser schwierig gestalten. Eine befriedigende Lösung wird nur dann möglich sein, wenn das Verhalten des PbO in jedem Konzentrationsbereich genau ermittelt ist. Erst dann könnte man eine Berechnung der mittleren spezifischen Wärmen dieser Gläser mit Erfolg vornehmen. Weitere Untersuchungen an bleihaltigen Gläsern in dieser Richtung werden z. Z. durchgeführt.

Ein eisenhaltiges Glas ist im Teil 1 als Grönglas beschrieben worden. Im Gegensatz zu jenem liegt das Eisen in den beiden hier folgenden Gläsern dreiwertig vor.

SHARP [1] schlug in seiner Arbeit vor, bei eisen- und manganhaltigen Gläsern diese Oxyde in den Faktor für Al_2O_3 einzubeziehen. Wie aus dem Beispiel des Wirtschafts- und Grönglases ersichtlich, ist dieses Verfahren bei ganz geringen Prozentgehalten möglich, ohne daß sich größere Abweichungen ergeben. Dagegen weist SHARP [1] selbst auf die Unzulänglichkeit einer Berechnung hin, wenn diese Komponenten in größeren Mengen vorliegen, was durch die hier beschriebenen Untersuchungen bestätigt werden konnte.

Um überhaupt eine Vergleichsmöglichkeit zu haben, wurden trotzdem die mittleren spezifischen Wärmen der beiden Gläser berechnet. Die erwartete erhebliche Abweichung trat auf, wie es die beiden Kurvenbilder von Braun- und Schwarzglas beweisen (Bild 3 und 4). In der

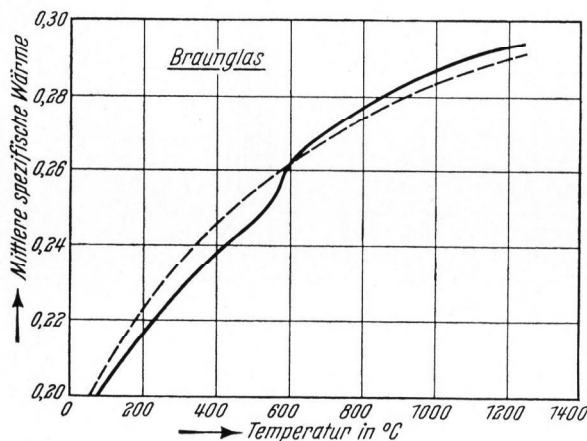


Bild 3.

Tabelle 2 ist die Abhängigkeit der gemessenen und der berechneten mittleren spezifischen Wärmen von der Temperatur wiedergegeben.

Während die experimentell ermittelte Kurve des Braunglases teilweise wenigstens noch annähernd mit der theoretisch berechneten Kurve gleichläuft, weichen die Werte des Schwarzglases vollkommen voneinander ab.

Die empirischen Werte der mittleren spezifischen Wärme des Braunglases liegen bis etwa 550° niedriger als die berechneten, steigen dann plötzlich sprunghaft an, um ab etwa 700° oberhalb der berechneten Daten zu liegen.

Die gleiche sprunghafte Steigerung der mittleren spezifischen Wärme wurde auch am Schwarzglas festgestellt, nur daß sämtliche gemessenen Werte unterhalb der theoretisch errechneten blieben.

Auffallend ist an beiden Gläsern das wenig ausgeprägte Entglasungsgebiet, welches sich nur durch eine Verflachung der Kurve kenntlich macht.

Besonders bemerkenswert sind in beiden Kurven die Wendepunkte zwischen 550° und 700°. Um diese näher zu deuten, wurde zur Orientierung auf graphischem Wege nach WHITE [5] für diesen speziellen Teil der Kurve des Schwarzglases der Kurvenverlauf der wahren spezifischen Wärme ermittelt. Da aber für die Kurve der mittleren spezifischen Wärme keine Gleichung aufgestellt werden konnte, darf diese Lösung nur als

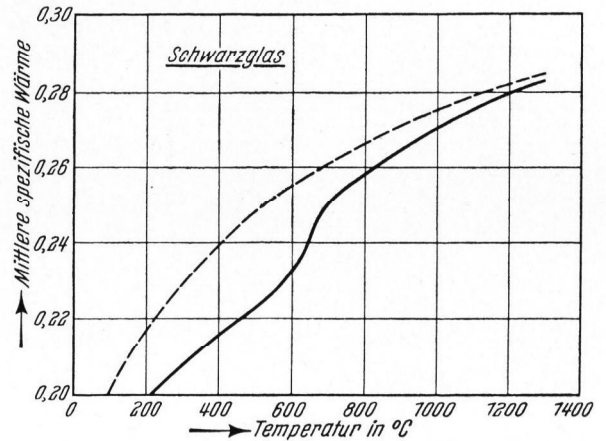


Bild 4.

ein richtungsweisender Behelf angesehen werden. Das Maximum liegt zwischen 660° und 670° (Bild 5).

Der Wendepunkt im Verlauf der mittleren spezifischen Wärme und das Maximum im Gang der wahren spezifischen Wärme deuten auf eine weitgehende Strukturveränderung im Schwarzglas und im Braunglas hin. Das Eisen ist in beiden Fällen als Fe-(III)-Ion zunächst als „netzwerkändernder“ Bestandteil nach MOORE [6] in feinsten kolloidaler Verteilung enthalten, kann aber andererseits auch als FeO_4 -Ion selbst am Aufbau des Netzwerkes teilnehmen. Das paramagnetische Eisen-(III)-Ion erteilt bekanntlich diese seine Eigenschaft auch dem Glase. Geht das Fe-(III)-Ion in das diamagnetische FeO_4 -Ion über, so muß damit auch der Paramagnetismus in Diamagnetismus übergehen. Das Gleichgewicht $Fe^{III} \rightleftharpoons FeO_4$ wird von der Konzentration des Eisens im Glase und von der Temperatur abhängen, in dem Sinne, daß bei höheren Temperaturen das FeO_4 -Ion stärker in den Vordergrund tritt; wenn dem so ist, muß der Paramagnetismus mit höherer Temperatur geringer werden bzw. ganz verschwinden. Außerdem muß sich die braune Farbe des Glases zumindest merklich aufhellen oder in farblos übergehen.

Um diese Frage zu klären, wurden die magnetischen Eigenschaften, zunächst des Schwarzglases als stärker eisenhaltigem Glas, in Abhängigkeit von der Temperatur orientierend untersucht¹⁾. Bild 6 zeigt eine Skizze der Versuchsanordnung. In einem von außen umwick-

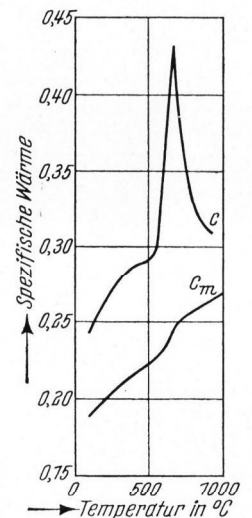


Bild 5.

¹⁾ Herrn Prof. Dr. JUSTI sei für die freundliche Unterstützung bei der Durchführung dieser Versuche gedankt.

kelten Heizrohr wurde an einem kleinen Haken aus Platindraht ein etwa mandelgroßes Stück Schwarzglas an einem Platinfaden aufgehängt. Dieses Rohr wurde zwischen die beiden Pole eines Elektromagneten (Leistung 50 Kilo-Gauß) eingebaut. Beim Einschalten des Elektromagneten wurde das Glasstückchen deutlich sichtbar aus seiner Ruhelage abgelenkt und zu dem am nächsten befindlichen Pol hingezogen. Dann wurde das Rohr von 50° zu 50° aufgeheizt, die Temperatur mit einem in das Rohr eingeführten Thermolement gemessen. Die Ablenkung der Glasprobe bei eingeschaltetem Magneten nahm mit steigender Temperatur ab, bis sie zwischen 650° und 700° nicht mehr zu beobachten war. Beim Abkühlen trat sie jedoch wieder auf; die Reversibilität dieses Vorganges blieb auch bei mehreren Versuchen hintereinander erhalten.

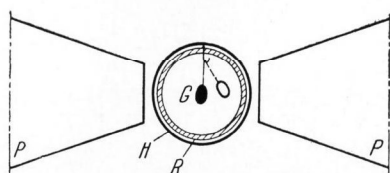


Bild 6.

Der gleiche Versuch wurde auch mit dem Braunglas durchgeführt. Die Anziehung durch die Pole des Magneten trat ebenfalls, wenn auch nicht so stark, auf, wobei gleichfalls zwischen 650° und 700° das Glas in seine Ruhelage zurückkehrte.

In Übereinstimmung mit dem magnetischen Verhalten und in Bestätigung der obigen Annahme hellte

sich die Färbung des Braunglases beim Erhitzen mit beginnender Rotglut merklich auf, indem das braune Eisen-(III)-Ion in das farblose FeO_4 -Ion übergeht. Leider ließ sich der gleiche Effekt bei dem stärker eisenhaltigen Schwarzglas nicht feststellen, da hier der durch Mangan hervorgerufene Anteil der Färbung temperaturbeständig und außerordentlich intensiv ist. (Das im Glas enthaltene Mn diffundiert beim Erhitzen z. T. an die Oberfläche und scheidet sich als MnO_2 oder Mn_2O_3 aus, kenntlich daran, daß die erkalteten Proben auf der Oberfläche matt waren und mit konzentrierter Salzsäure Chlor entwickelten.)

Im Institut für Technische Physik durchgeführte Messungen am Schwarzglas ergaben für den spezifischen Widerstand bei $20^\circ = 3,0 \cdot 10^{11} (\Omega \cdot \text{m})$ und für die Dielektrizitätskonstante $\epsilon = 5,2 \pm 10\%$.

Zusammenfassung.

Die mittleren spezifischen Wärmen für ein zinkhaltiges Glas, ein Bleiglas und zwei eisenhaltige Gläser im Temperaturbereich von 100 bis 1300° werden mitgeteilt. Die erhaltenen Werte werden diskutiert, wobei Abweichungen vom Verlauf der mittleren spezifischen Wärmen von denjenigen einfach zusammengesetzter Gläser mit strukturellen Umwandlungen in Zusammenhang gebracht werden.

Bei eisen-(III)-haltigen Gläsern treten solche Abweichungen am deutlichsten in Erscheinung. Sie lassen sich auf Grund der Temperaturabhängigkeit des Paramagnetismus und der Farbaufhellung durch den Übergang des Fe-(III)-Ions in das FeO_4 -Ion erklären.

Schrifttum.

- [1] SHARP, D. E., und GINTHER, L. B.: Effect of composition and temperature on the specific heat of glass. J. Amer. ceram. Soc. **34** (1951) S. 260–271. [Ref. Glastechn. Ber. **25** (1952) S. 152.]
- [2] SCHWIETE, H. E., und WAGNER, H.: Spezifische Wärme von Flaschengläsern. Glastechn. Ber. **10** (1932) S. 26–30.
- [3] STEVELS, J. M.: Der glasartige Zustand. Philips' techn. Rdsch. **8** (1946) S. 231–237.
STEVELS, J. M.: Die Struktur des Glases. Philips' techn. Rdsch. **13** (1952) S. 350–359.
- [4] KREIDL, N. J.: Problems relating to glass structure. Ceram. Age **52** (1948) S. 255–258, 275–276. [Ref. Glastechn. Ber. **25** (1952) S. 90.]
- [5] WHITE, W. P.: Specific heats of silicates and platinum. Amer. J. Sci., Ser. 4, **28** (1909) S. 334–346.
WHITE, W. P.: Specific heat determination at higher temperatures. Amer. J. Sci., Ser. 4, **47** (1919) S. 44–59.
- [6] MOORE, H., und KUMAR, S.: Magnetic studies on glasses containing iron, in relation to their colour and constitution. J. Soc. Glass Technol. **35** (1951) S. 58–92.
- [7] HARTMANN, H., und BRAND, H.: Zur Kenntnis der mittleren spezifischen Wärme einiger technisch wichtiger Glassorten. Glastechn. Ber. **26** (1953) S. 29–33.

(23 543)

Kurzbeiträge.

DK 92 Owens:666.1.033.6

Die Erfindung der automatischen Flaschenblasmaschine von Owens um die Jahrhundertwende.

Zur 30. Wiederkehr des Todestages
VON MICHAEL JOSEPH OWENS am 27. 12. 1953.

VON GÜNTHER STEIN, Frankfurt (Main).

Verglichen mit anderen Fachgebieten der Technik setzten die Bemühungen um die Mechanisierung der Glaszerzeugung erst verhältnismäßig spät ein und zeitigten anfänglich nur Teilerfolge. Es mochte sogar hier und da die Meinung aufkommen, als werde die Maschine im Rahmen des Glasgebietes gar keinen rechten Wirkungsbereich finden können. Besonders in den Ländern, die auf eine lange handwerkliche Glasmachertradition zurückblickten, schien der Mechanisierung gegenüber eine gewisse Zurückhaltung geradezu

geboten. So löste die im Jahre 1887 von ASHLEY in England konstruierte Blasmaschine bei der Arbeiterschaft aus Furcht vor einer zu erwartenden Arbeitslosigkeit beachtenswerte Aufregung und nachhaltigen Widerstand aus.

Wesentlich anders lagen die Dinge in den USA. Ein gewisser Facharbeitermangel führte in Verbindung mit hohen Lohnforderungen zu der Aufgeschlossenheit von Industriellen gegenüber technischen Bemühungen, die ein Arbeiten mit einer geringeren Zahl angelernter Kräfte erhoffen ließen und die Gesteungskosten der Glaswaren entsprechend herabzumindern vermochten. Der Kapitalreichtum der USA und unternehmungsfreudige Geldgeber ermöglichten vorbereitende Forschungsarbeiten und großzügige Betriebsversuche, für deren Durchführung in Europa selbst in Zeiten günstiger Konjunktur die Mittel nicht aufgebracht wurden.

Was dennoch zunächst die Erfolge der Techniker bezüglich der vollautomatischen Glasverarbeitungsmaschinen