

DK 666.112.3:534.32:539.213.1:539.3

## Zusammenhang zwischen Feinbau und mechanisch-akustischen Eigenschaften einfacher Silikatgläser IV\*)

Von EMIL DEEG, Würzburg

(Mitteilung aus dem Max-Planck-Institut für Silikatforschung, Würzburg)

(Eingegangen am 19. Dezember 1957)

Es wird versucht, die experimentell festgestellten Eigenschaften der untersuchten Gläser strukturell zu deuten. Das gelingt, wenn man in Übereinstimmung mit elektronenoptischen Untersuchungen verschiedener Autoren einen makromolekularen Aufbau der Gläser annimmt. Dann läßt sich die KUHNsche Theorie der Entropie-Elastizität zur Deutung des positiven Temperaturkoeffizienten des Elastizitätsmoduls bei verschiedenen Gläsern verwenden. Auch die Beobachtung, daß der Elastizitätsmodul ternärer Silikatgläser mit zunehmendem Gehalt an netzwerkspaltenden Ionen steigen kann, läßt sich unter dieser Annahme verstehen. Aus dem Auftreten verschiedener Maxima im Temperaturgang der inneren Dämpfung wird gefolgert, daß die netzwerkspaltenden Ionen verschieden stark im makromolekularen Netzwerk gebunden sind.

### 5. Folgerungen aus den Meßergebnissen

#### 5.1. Allgemeines

In Abschnitt 3 wurde an einem einfachen Beispiel gezeigt, wie der Klang eines Glaskörpers durch die Materialkonstanten  $c$  und  $\gamma$  (bzw.  $E$ ,  $\rho$  und  $\eta$ ) beeinflußt wird. Hier soll nun diskutiert werden, welche Schlüsse man aus den gemessenen Größen (Abschnitt 4) hinsichtlich der strukturellen Verhältnisse in den untersuchten Gläsern ziehen kann. Da eine mathematische Theorie des Glaszustandes noch nicht existiert, können diese Betrachtungen nur beschreibenden Charakter haben. Von einer Anwendung der von verschiedenen Autoren vorgeschlagenen, rechnerisch auswertbaren Strukturmodelle soll abgesehen werden, da die bisherigen Untersuchungen zu diesem Problem so weitgehende Vereinfachungen enthalten, daß sie die experimentellen Ergebnisse nicht beschreiben können<sup>23</sup>). Nach dem heutigen Stand der Erkenntnis hätte man jeder mathematischen Theorie des Feinbaues der Gläser die Grundgleichung der chemischen Bindung, die SCHRÖDINGERgleichung zugrunde zu legen.

Ob es notwendig ist, zur Klärung aller Fragen des Komplexes „Glasstruktur und Glaseigenschaften“ die Elektronendichteverteilung im Glasnetzwerk aus der Lösung der SCHRÖDINGERgleichung zu berechnen, mag noch dahingestellt bleiben. Die Lösung dieser Aufgabe führt auf die Berechnung von Mehrzentrenintegralen, wobei im Funktionsansatz zur Lösung der Wellengleichung die Elektronenwechselwirkung nicht vernachlässigt werden darf. Derartige Probleme sind mit großen mathematischen Schwierigkeiten verknüpft [352, 367, 374]. Bekanntlich kann man jedoch im Prinzip aus den gegebenen Kernladungszahlen ( $Z$ ) und der Zahl der Elektronen  $n$  eines (noch so umfangreichen) molekularen Systems unter Verwendung des Hamiltonoperators  $H$  dieses  $N$ -Zentren- und  $n$ -Elektronensystems alle Eigenschaften und Reaktionen dieses Gebildes herleiten:

$$H = -\frac{1}{2} \sum_i^n \Delta_i - \sum_i^N \sum_j^n \frac{Z_\lambda}{r_{\lambda i}} + \sum_i^n \sum_{i > k}^n \frac{1}{r_{ik}} + \sum_i^N \sum_{\mu < \lambda}^N \frac{Z_\lambda \cdot Z_\mu}{R_{\mu \lambda}}. \quad (27)$$

$\Delta$  = LAPLACEScher Operator,

$Z_\lambda$  = Kernladung des Zentrums  $\lambda$ ,

$R_{\mu \lambda}$  = Abstand zwischen den Zentren  $\lambda$  und  $\mu$ ,

$r_{\lambda i}$  = Abstand zwischen dem Zentrum  $\lambda$  und dem Elektron  $i$ ,

$r_{ik}$  = Abstand zwischen den Elektronen  $i$  und  $k$ .

Mit Rücksicht auf die erwähnten mathematischen Schwierigkeiten, die bei der vollständigen Lösung des Problems auftreten, dürfte sich ein halbempirischer Weg empfehlen, nämlich der Versuch, einen Zusammenhang zwischen den für ein Glas typischen Eigenschaften und dem zu dem jeweils betrachteten Glas gehörenden System der Hamiltonoperatoren zu suchen.

\*) Teil III s. Glastechn. Ber. 31 (1958) S. 124–132.

<sup>23</sup>) Vgl. die Zusammenfassung in Abschnitt 2 dieser Abhandlung.

Die Größe  $H$  enthält sowohl Summanden, die mit der „Feldstärke“ der ins Glasgerüst eingebauten Ionen, als auch solche, die mit der Polarisierbarkeit der Ionen zusammenhängen. Schließlich besteht auch die Möglichkeit, mit Hilfe von  $H$  die verschiedenen Koordinationen der Glasbausteine und damit den WEYLSchen „screening demand“ quantitativ zu erfassen [373]. Eine darüber hinausgehende Diskussion würde den Rahmen dieser Abhandlung sprengen; es sollte hier lediglich auf die Möglichkeit dieser Art der Deutung hingewiesen werden<sup>24</sup>).

Die in Abschnitt 4 mitgeteilten Beobachtungen lassen sich wenigstens qualitativ auf Grund der in Abschnitt 2.4 beschriebenen Vorstellungen vom Feinbau der Gläser verstehen, wenn man vom Postulat der statistisch homogenen Vernetzung der  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder und der gleichmäßigen Verteilung der netzwerkspaltenden Ionen über das Glasnetzwerk abgeht. Im folgenden werden unter Berücksichtigung der experimentellen Ergebnisse einige Vorstellungen über die Struktur der Gläser entwickelt. Diese Vorstellungen geben Hinweise auf Forderungen, die man an die Struktur eines Glases stellen muß, wenn dieses bestimmte mechanisch-akustische Eigenschaften haben soll. Bei der Diskussion wurden Quarzglas und Alkalisilikatgläser besonders herausgegriffen; die Untersuchungen an den übrigen Gläsern (Blei-, Titan-, Calcium-, Aluminium-Alkali-Silikatgläser) hatten nur orientierenden Charakter.

#### 5.2. Quarzglas

##### 5.2.1. Temperaturabhängigkeit des Elastizitätsmoduls

In einem festen Körper werden die einzelnen Bausteine (Ionen, Atome, Molekeln, Kristallite, Netzwerkbruchstücke) durch zwischen ihnen wirkende Kräfte zusammengehalten. Je nach der Stärke dieser Kräfte

wird eine Substanz einer Abstandsänderung ihrer Bauelemente großen oder nur geringen Widerstand entgegenzusetzen; im ersten Falle besitzt sie einen hohen, im zweiten einen niedrigen Elastizitätsmodul. Für die Temperaturabhängigkeit des Elastizitätsmoduls ist, solange dieser überwiegend auf Kohäsionskräfte zurückgeführt werden kann, stets ein  $dE/dT < 0$  zu erwarten. Bei vielen Gläsern, insbesondere bei den meisten der hier untersuchten, ist dies oberhalb Zimmertemperatur

<sup>24</sup>) Diese Betrachtungen wurden dem Diskussionsvortrag des Verf. „Strength of quenched fibers“ anlässlich der Gordon Conference on Glass am 29. VIII. 56 in Meriden/N. H. USA, zugrunde gelegt.

der Fall. Lediglich bei Glas 1 (reines Kieselglas) und Glas 26 (Zusammensetzung in Mol-%: 86,3 SiO<sub>2</sub>, 9,9 Na<sub>2</sub>O, 3,8 TiO<sub>2</sub>) wurde  $dE/dT > 0$  gefunden<sup>25</sup>). Daraus muß zunächst geschlossen werden, daß das elastische Verhalten dieser Gläser (ebenso wie das aller anderen mit  $dE/dT > 0$ ) innerhalb eines gewissen Temperaturbereiches nicht nur durch Anziehungskräfte zwischen den einzelnen Bausteinen bestimmt sein kann.

Ein ähnlicher Anstieg des Elastizitätsmoduls mit steigender Temperatur wurde auch an den sogenannten „kautschukelastischen“ Stoffen gemessen<sup>26</sup>). Soweit es sich bei diesen Stoffen um organische Substanzen handelte, wurde dieses Verhalten von W. KUHN [360–362] darauf zurückgeführt, daß die Fadennetze oder Kristallite im ungedehnten Zustand des Körpers eine wahrscheinlichere Gestalt oder Orientierung besitzen als im gedehnten.

Ähnliche Verhältnisse scheinen beim Quarzglas zu herrschen. Daß selbst in ihm gewisse Bereiche vorliegen, die man als „Makromoleküle“ auffassen kann, folgt besonders eindrucksvoll aus elektronenmikroskopischen Aufnahmen frischer Quarzglasbruchflächen wie sie von F. OBERLIES [365] erhalten wurden. An der in Bild 55 wiedergegebenen Aufnahme einer frischen Bruchfläche des Glases 1a erkennt man, daß diese Bereiche größenordnungsmäßig bei etwa 1 bis 100 nm liegen<sup>27</sup>). Inhomogenitäten dieser Größe, die sich auf die optischen Eigenschaften noch nicht wesentlich auswirken, haben L. C. HOFFMANN und W. O. STATTON [353] auch durch Analyse von im Kleinwinkelstreuungsbereich aufgenommenen Röntgendiagrammen an einem Na-Mg-Silikatglas gefunden. Auch die Modellversuche von D. JOERCHEL [357] lassen Inhomogenitätsbereiche dieser Größenordnung erwarten (vgl. auch [366]). Diese Bezirke sollen in Analogie zu den glasartig erstarrten organischen Kunststoffen [274], unabhängig von ihrem Feinbau, als Makromoleküle aufgefaßt werden.

Nach der in Abschnitt 2 geschilderten Strukturvorstellung können Gestalt und Größe eines einzelnen Netzwerkbruchstückes nur statistisch festgelegt werden. Ein solches „Makromolekül“ des Quarzglases ist demnach ein aus [SiO<sub>4</sub>]-Tetraedern bestehendes Maschenknäuel mit einer durch die bei der Glasherstellung herrschenden Einfrierbedingungen festgelegten mittleren Größe. Die Art der Raumerfüllung liegt dabei nicht fest; es können sowohl langgestreckte, faserförmige Netzwerkbruchstücke als auch kugelige oder gar kristallitförmige auftreten, d. h. solche mit einer gewissen Fernordnung der SiO<sub>4</sub>-Tetraeder<sup>28</sup>). Im erstarrten Glas hat man sich diese „Moleküle“ mehr oder weniger gut miteinander vernetzt vorzustellen<sup>29</sup>). Eine genaue Lokalisierung der Grenzen dieser „Makromoleküle“ ist, ebenso wie bei den hochpolymeren Kunststoffen, im allgemeinen nicht möglich. Aus den

<sup>25</sup>) Bezüglich anderer Gläser mit  $dE/dT > 0$  vgl. z. B. [309, 162].

<sup>26</sup>) Vgl. hierzu die zusammenfassenden Darstellungen [375, 8, 118, 370].

<sup>27</sup>) Frau Dr. F. OBERLIES möchte der Verf. auch an dieser Stelle für die Überlassung dieser Aufnahme herzlich danken.

<sup>28</sup>) Vgl. hierzu die Zusammenfassung der bis 1948 vorliegenden Diskussionsergebnisse zum Problem des Feinbaues der Gläser in [355], S. 790.

<sup>29</sup>) Vgl. hierzu auch das Verhalten des „dynamischen Modelles der Glasstruktur“ [73].

elektronenoptischen Aufnahmen (s. z. B. Bild 55) kann man die Zahl der ein solches „Makromolekül“ aufbauenden [SiO<sub>4</sub>]-Tetraeder zu rund 10<sup>2</sup> abschätzen (vgl. auch [359]).

Der stetige Verlauf der meisten physikalischen Eigenschaften beim Erhitzen des erstarrten Glases über den Einfrierbereich hinweg, deutet darauf hin, daß die in der Schmelze vorliegenden [SiO<sub>4</sub>]-Aggregate auch im erstarrten Glas noch vorhanden sind. Die Deformation einzelner „Moleküle“ in sich kann dann als weitgehend unabhängig von den benachbarten Netzwerkbruchstücken angesehen werden. Das würde der für die kautschukelastischen Stoffe eingeführten Bedingung entsprechen, nach der die verknäuelten Kautschukfäden sich, z. B. bei einer kleinen Dehnung, gegenseitig nicht wesentlich behindern sollen<sup>30</sup>).

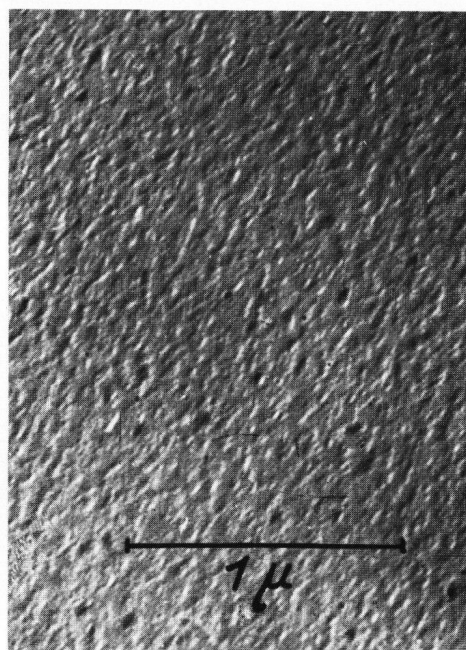


Bild 55. Elektronenmikroskopische Aufnahme einer frischen Bruchfläche des Quarzglases 1a. (Nach F. OBERLIES).

Diese Deformation beansprucht die starken Si-O-Si-Bindungen innerhalb eines solchen Netzwerkbruchstückes nicht unmittelbar auf Zug oder Druck. Infolge der Größe dieser „Makromoleküle“ (rd. 100 [SiO<sub>4</sub>]-Tetraeder) im Quarzglasnetzwerk braucht die einzelne Si-O-Si-Bindung nur geringfügig geknickt oder benachbarte Tetraeder brauchen nur wenig gegeneinander verdreht zu werden, um das Makromolekül als Ganzes merklich zu deformieren. Natürlich werden auch „schwebende Sauerstoffionen“ erheblich dazu beitragen, die Mikro-BROWNSche Bewegung innerhalb dieser Netzwerkbruchstücke zu erleichtern.

Weiter fordert W. KUHN, daß die einzelnen Kautschukknäuel an gewissen Punkten so gut miteinander verknüpft sind, daß sie bei einer makroskopischen Deformation des Kautschukstückes nicht voneinander abgleiten können. Auch diese These ist mit der skizzierten Strukturvorstellung verträglich. Diese starken Verknüpfungen zwischen benachbarten „Makromolekülen“ werden durch solche Si-O-Si-Bindungen zustande kommen, deren Elektronendichteverteilung im Vergleich zum entsprechenden SiO<sub>2</sub>-Kristall möglichst wenig gestört ist.

Deformiert man ein solches Stück Quarzglas, so werden die einzelnen Netzwerkbruchstücke aus einem

<sup>30</sup>) Vgl. das Verhalten des dreidimensionalen Strukturmodelles des Quarzglases von J. M. STEVELS [279].

wahrscheinlicheren in einen unwahrscheinlicheren Zustand übergeführt. Für ein die obigen drei Bedingungen erfüllendes Modell folgt nun aus der Theorie der Entropie-Elastizität für den Temperaturgang des Elastizitätsmoduls  $E$  die Beziehung

$$E = \text{const. } T_{\text{abs}}^*$$

( $T_{\text{abs}}$  = absolute Temperatur). Kommt die Entropie-Elastizität nicht durch eine Orientierung von Fadenmolekülen, sondern durch eine solche von Kristalliten zustande, so ändert sich nur der Zahlenfaktor in dieser Gleichung.

Die aus diesen Betrachtungen folgende Proportionalität zwischen  $E$  und  $T_{\text{abs}}$  ist insbesondere beim Quarzglas im Temperaturintervall von rund 20 bis 700° C sehr gut erfüllt. Da das oben entworfene Bild der Quarzglasstruktur den ungewöhnlichen Temperaturgang von  $E$  ohne weiteres erklärt — selbst in [118] wird gesagt, daß ein solches Verhalten nicht leicht gedeutet werden kann —, weiter in keinem Widerspruch steht zu anderen Quarzglaseigenschaften, dürfte es vertretbar sein, dem Quarzglas diese Struktur zuzuordnen, man muß also von der Annahme einer homogenen Vernetzung abgehen<sup>31)</sup>. Eine Verfeinerung bezüglich der noch ungeklärten Frage des Aufbaues einzelner Netzwerkbruchstücke erfährt dieses Bild durch die Ergebnisse der Messung der Temperaturabhängigkeit der Verlustzahl zweier Quarzglasproben (s. 5.22).

Im Quarzglasnetzwerk werden durch Temperaturerhöhung Trennstellen erzeugt. Dadurch wird vor allem die Bedingung verletzt, daß die einzelnen Netzwerkbruchstücke an gewissen Punkten fest miteinander verknüpft sein müssen. Die einzelnen „Makromoleküle“ werden mehr und mehr selbständig, und durch die steigende thermische Energie zunehmend aufgespalten. Das Netzwerk als Ganzes besitzt dann nicht mehr alle Eigenschaften des KUHNSchen Modelles. Dadurch wird es verständlich, daß bei einer bestimmten Temperatur ein Abfall des Elastizitätsmoduls mit steigender Temperatur einsetzt. Diese Temperatur selbst hängt dabei von den Herstellungsbedingungen und der Vorgeschichte des Glases ab. Umgekehrt ist zu erwarten, daß bei zu tiefer Temperatur die Mikrow Brownsche Bewegung innerhalb der einzelnen Netzwerkbruchstücke einfriert, wodurch die KUHNSchen Bedingungen ebenfalls verletzt werden. Die KUHNSchen Vorstellungen können schließlich überall dort nicht mehr angewandt werden, wo die einzelnen Netzwerkbruchstücke eines Glases nicht mehr hinreichend groß sind, d. h. nicht mehr als Makromoleküle betrachtet werden können. Das ist bei sehr hohen Temperaturen bzw. bei geeignetem Zusatz netzwerkspaltender Ionen der Fall.

## 5.22. Die Temperaturabhängigkeit der Verlustzahl

Kann man aus dem Elastizitätsmodul und seiner Temperaturabhängigkeit auf den einer elastischen Verformung zugrunde liegenden atomaren Mechanismus

<sup>31)</sup> Will man die Annahme der homogenen Vernetzung nicht aufgeben, so könnte man versuchen, den Befund  $dE/dT > 0$  bei Quarzglas auf eine sich stark mit der Temperatur ändernde Elektronendichteverteilung zurückzuführen. Dieser Versuch erscheint jedoch sehr gezwungen. — Es sei in diesem Zusammenhang auch auf die besonders von russischen Autoren vertretene Auffassung vom Feinbau der Gläser („Kristallithypothese“) hingewiesen, wie sie etwa in [359] beschrieben wird.

schließen, so erlaubt ergänzend hierzu die Messung der Temperaturabhängigkeit der Verlustzahl, Aussagen zu machen über Platzwechselfvorgänge innerhalb der Glasstruktur [208, 71]. Insbesondere kann aus der Gestalt der  $\eta(T)$ -Kurven auf Zahl und Art der in einem Glas vorliegenden Relaxationsmechanismen geschlossen werden, soweit sie sich stärker voneinander unterscheiden. Daraus können wieder evtl. bei bestimmten Temperaturen vor sich gehende Umlagerungen in der Struktur erkannt werden, die sich anderen Untersuchungsmethoden noch entziehen. Liegen in einer  $\eta(T)$ -Kurve besonders ausgeprägte Maxima vor, so kann man aus der Meßfrequenz  $\nu$  nach der Beziehung  $\nu \cdot \tau \approx 1$  die mittlere Relaxationszeit  $\tau$  bei der im Maximum vorliegenden Temperatur abschätzen [132]. Da aber die Relaxationszeit ungefähr proportional ist zur mittleren Verweilzeit eines Teilchens in einer Potentialmulde, lassen sich aus der hier noch nicht durchgeführten Ermittlung der Frequenzabhängigkeit der jeweiligen Maximumtemperaturen Schlüsse ziehen auf die Geschwindigkeit temperaturbedingter Umlagerungen innerhalb der Struktur<sup>32)</sup>.

So erfährt das in Abschnitt 5.21 verwendete Modell der Quarzglasstruktur eine Verfeinerung durch die in den  $\eta(T)$ -Kurven beobachteten Anomalien bei rd. 150, 275 und 575° C. Aus ihnen kann man schließen, daß im Quarzglas außer der reinen Nahordnung zumindest in gewissen Bereichen doch noch eine gewisse Fernordnung existieren kann, die bei diesen Temperaturen zu Umlagerungen Anlaß gibt. Mit Rücksicht auf die Lage der Anomalien ist anzunehmen, daß in handelsüblichem Quarzglas Bereiche vorliegen können, die wie die Kristallarten Tridymit, Cristobalit und Quarz aufgebaut sind. Je nach den Herstellungsbedingungen und der Vorgeschichte des Glases werden diese Effekte mehr oder weniger stark ausgebildet sein. So werden Schmelzrelikte aus Quarz zu einem Maximum bei rund 575° C führen, während fortschreitende Entglasung die Zunahme z. B. des „Cristobaliteffektes“ bei rund 275° C bewirken wird. Tatsächlich wurden an einem anderen, schon vor einigen Jahren hergestellten Quarzglas im  $\eta(T)$ -Diagramm die oben erwähnten Maxima nicht gefunden (vgl. Bild 21, Kurve a)<sup>33)</sup>.

Faßt man diese, in gewissen Quarzgläsern vorkommenden, einander ähnlichen Fernordnungszustände jeweils zu einer „Struktur“ zusammen, so könnte man, wie es C. L. BABCOCK, W. S. BARBER und K. FAJANS tun [14], von einer „Koexistenz“ verschiedener Struk-

<sup>32)</sup> Auf die strukturelle Deutung des Zustandekommens der inneren Dämpfung bei Gläsern wurde bereits in [71] eingegangen; die Ursachen des Auftretens eines Dämpfungsmaximums während einer Umwandlung wurden in [58] diskutiert. Deshalb braucht hier lediglich auf die neu beobachteten Effekte hingewiesen werden.

<sup>33)</sup> Inzwischen wurde von F. OBERLIES die Existenz dieser ferngeordneten Bereiche elektronenmikroskopisch und durch Elektronenbeugungsaufnahmen bestätigt [365]. Es sei darauf hingewiesen, daß H. RÖTGER an Jenaer Glas 17<sup>111</sup> im Temperaturverlauf des aperiodischen Dekrements ebenfalls eine „Tridymitstörung“ beobachtet hat [223]. Keinesfalls darf aus dieser Dämpfungskurve geschlossen werden, daß die Anomalien „auf Strukturelemente von Tridymit, Cristobalit und Quarz in der Glasstruktur“ zurückzuführen sind (s. das Referat der Arbeit [365] von O. W. FLÖRKE in Ber. Dt. Keram. Ges. 35 (1958), R 110.) Diese Strukturelemente sind nicht typisch für den Glaszustand, sondern für die Vorgeschichte der untersuchten Probe.

turen innerhalb des Quarzglas sprechen. Dabei ist jedoch zu beachten, daß ein erheblicher Unterschied besteht zwischen den Strukturzuständen, die diese drei Verfasser annehmen, und den oben eingeführten Strukturgruppen mit statistischem Charakter. Die oben eingeführten Bereiche stehen nicht im thermischen Gleichgewicht miteinander, sondern sind als Zwischenzustände im Sinne der Thermodynamik irreversibler Prozesse aufzufassen. Sie sind nicht charakteristisch für den Glaszustand des  $\text{SiO}_2$ , sondern für Herstellungsart und Vorgeschichte des Glases. Deshalb besitzt die weitere Untersuchung derartiger Anomalien im Temperaturgang der akustischen Verlustzahl unter Berücksichtigung von Schmelzgrad und Kühlung eines gegebenen Glases besonderes technisches Interesse. Wie in [58] der zeitliche Verlauf einer keramischen Reaktion bei  $600^\circ\text{C}$  durch die Messung des Elastizitätsmoduls und der Verlustzahl verfolgt werden konnte, so besteht auf Grund dieses Gedankenganges auch die Möglichkeit, etwa den Kühlprozeß eines Glases auf die gleiche Weise messend zu verfolgen.

### 5.3. Alkalisilikatgläser

#### 5.31. Natron- und Kalisilikatgläser

Außer der oben erwähnten Möglichkeit, im Quarzglasnetzwerk durch Temperaturerhöhung zusätzliche Trennstellen zu erzeugen, kann man dies auch durch Einführen netzwerkspaltender Ionen, insbesondere Alkaliionen tun (s. Tabellen 12). Dann ist, konstante Tem-

Tabelle 12a. Abhängigkeit der mechanisch-akustischen Eigenschaften von der Zusammensetzung bei einfachen Natron-Silikatgläsern

Glas Nr.	Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{O}$ [Mol-%]	Meßfrequenz [sec <sup>-1</sup> ]	Schallgeschwindigkeit [km sec <sup>-1</sup> ]	Elastizitätsmodul [Dyn m <sup>-2</sup> ]	Verlustzahl
1	—	$1,25 \cdot 10^3$	5,73	$7,06 \cdot 10^{10}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$
2	20	2,11	4,88	5,64	$2,5 \cdot 10^{-3}$
3	30	2,21	4,85	5,59	5,1
4	40	2,15	4,72	5,36	7,3

Tabelle 12b. Abhängigkeit der mechanisch-akustischen Eigenschaften von der Zusammensetzung bei einfachen Kali-Silikatgläsern

Glas Nr.	Zusammensetzung $\text{K}_2\text{O}$ [Mol-%]	Meßfrequenz [sec <sup>-1</sup> ]	Schallgeschwindigkeit [km sec <sup>-1</sup> ]	Elastizitätsmodul [Dyn m <sup>-2</sup> ] $10^{-10}$	Verlustzahl
6	20	$2,32 \cdot 10^3$	4,52	4,69	$0,9 \cdot 19^{-3}$
7	30	2,27	4,09	3,89	5,8
8	40	2,14	3,98	3,64	4,7

peratur vorausgesetzt, zu erwarten, daß mit zunehmendem Alkaligehalt  $dE/dT$  zunächst gegen Null geht und schließlich negativ wird. Aus den in Bild 56 zusammengefaßten Meßwerten kann man entnehmen, daß bei einem Natronsilikatglas für einen Gehalt von etwa 5 Mol-%  $\text{Na}_2\text{O}$   $(dE/dT)_{200^\circ} \approx 0$  wird. Beim Vergleich der Kurven in Bild 56 fällt auf, daß ein Zusatz von  $\text{Na}_2\text{O}$  offenbar stärker aufspaltend wirkt als der gleiche

Gehalt an  $\text{K}_2\text{O}$ . Das ergibt sich insbesondere daraus, daß die mittlere Steigung

$$\left| \frac{dE'}{dc_{\text{Na}_2\text{O}}} \right| > \left| \frac{dE'}{dc_{\text{K}_2\text{O}}} \right| \text{ mit } E' = \left( \frac{dE}{dT} \right)_{200^\circ}$$

ist. Dieser Befund war vom Standpunkt der Feldstärkentheorie aus zu erwarten: „Das neue Fremdkation versucht, ebenso wie Si, sich in bestimmter Weise mit Sauerstoffionen zu koordinieren. Das Koordinationsbestreben ist um so größer, je höher die Bindungsenergie zwischen Kation und Anion ist. Bei niedriger Temperatur verknüpfen die Kationen die getrennten  $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder um so fester, je größer die Bindungsenergie R-O bzw. die Feldstärke des Kations ist“<sup>34)</sup>. Das  $\text{Na}^+$ -Ion ist mit Rücksicht auf seine höhere Feldstärke (0,19) eher befähigt, die Filzstruktur des Quarzglasnetzwerkes zu stören als das schwächere  $\text{K}^+$ -Ion (Feldstärke 0,13; vgl. Tabelle 13). Diese Störung kann

Tabelle 13. Feldstärke einiger glastechnisch wichtiger Ionen<sup>1)</sup>

Ion	Wertigkeit	Koord.-zahl	Ionenradius [m] · 10 <sup>10</sup>	Feldstärke in Oxyden
K	1	8	1,33	0,13
Na	1	6	0,98	0,19
Li	1	6	0,78	0,23
Ba	2	8	1,43	0,24
Pb	2	8 (6)	1,32	0,27 (0,34)
Sr	2	8	1,27	0,28
Ca	2	8	1,06	0,33
Ti	4	6	0,64	1,25
Si	4	4	0,39	1,57

<sup>1)</sup> Zum Begriff der Kationenfeldstärke und dessen Anwendung auf glasstrukturelle Probleme vgl. z. B. [70]; dort findet sich auch weitere Literatur.

einmal darauf beruhen, daß die zwischen den einzelnen Netzwerkbruchstücken des Quarzglas bestehenden starken Bindungen durch Zusatz netzwerkspaltender Ionen zerstört werden und daß dadurch die Makro-BROWNSche Bewegung dieser Netzwerkbruchstücke nicht mehr verhindert wird. Hiermit dürfte besonders bei Zusatz von wenig Alkali zu rechnen sein. Bei höheren Alkaligehalten werden dann auch die Netzwerkbruchstücke selbst immer mehr aufgelockert und der makromolekulare Charakter der Glasstruktur geht verloren.

Die Beobachtung, daß bei gleichem  $\text{R}_2\text{O}$ -Gehalt und gleicher Temperatur die Kaligläser durchweg einen niedrigeren Elastizitätsmodul besitzen als die Natrongläser (vgl. Tabelle 12 und 14), ist durch die Feldstärkentheorie ebenfalls zwanglos zu erklären: Die schwächeren  $\text{K}^+$ -Ionen halten das Gerüst der Sauerstoff- und  $\text{Si}^{4+}$ -Ionen nicht so fest zusammen wie die stärkeren  $\text{Na}^+$ -Ionen. Dem Versuch einer Abstandsänderung der „Bausteine“ (s. Abschn. 5.21) werden im Falle der Kaligläser schwächere Kräfte entgegengesetzt als im Falle der Natrongläser. Weiter folgt aus der Feldstärkentheorie: „Bei hoher Temperatur wird das Netzwerk durch Wärmebewegung aufgespalten. Dieser

<sup>34)</sup> Dieser Satz stammt aus einer 1943 verfaßten Darstellung der Strukturchemie des Glases von A. DIETZEL. Er drängt sich in Verbindung mit den in Abschnitt 5.21 angestellten allgemeinen Betrachtungen zur Deutung des Einflusses der Alkali-Ionen auf die Abhängigkeit der Größe  $dE/dT$  von der Alkalikonzentration förmlich auf (s. auch [70]).

Vorgang wird durch die elektrischen Felder der Fremdkationen noch erhöht, und zwar um so mehr, je höher der Feldstärke ist; das Feld wirkt kontrapolarisierend, aufspaltend auf die  $[\text{SiO}_4]$ -Gruppe<sup>34</sup>).“ Auf Grund dieser Betrachtung ist zu erwarten, daß mit steigender Temperatur die Differenz zwischen den Elastizitätsmoduli der Natron- und Kaligläser (bei analoger Glaszusammensetzung) immer kleiner wird. Das ist auch tatsächlich der Fall (vgl. Tabelle 14).

Tabelle 14. Elastizitätsmodul einfacher Alkalisilikatgläser in Abhängigkeit von Temperatur und Zusammensetzung

Glas Nr.	TP <sup>1)</sup> [° C]	$E_{20^\circ}$ <sup>2)</sup> [Dyn m <sup>-2</sup> ]	$E_{400^\circ}$ <sup>3)</sup>	$\Delta E_{20^\circ}$ <sup>4)</sup>	$\Delta E_{400^\circ}$ <sup>5)</sup>	$-(dE/dT)_{200^\circ}$ <sup>6)</sup>
2	460	$5,64 \cdot 10^{10}$	$5,26 \cdot 10^{10}$	$0,95 \cdot 10^{10}$	$0,91 \cdot 10^{10}$	$1,15 \cdot 10^7$
6	490	4,69	4,35			0,59
3	430	5,59	4,98	1,70	1,50	1,30
7	470	3,89	3,48			0,72
4	400	5,36	4,54	1,72	1,34	1,84
8	450	3,64	3,20			1,46

<sup>1)</sup> Transformationspunkt dilatometrisch; <sup>2)</sup> Elastizitätsmodul bei 20°C; <sup>3)</sup> Elastizitätsmodul bei 400°C; <sup>4)</sup> Differenz der  $E_{20^\circ}$ -Werte für Natronglas und Kaliglas bei gleichem Gehalt an Alkalioxyd; <sup>5)</sup> Differenz der  $E_{400^\circ}$ -Werte entsprechend<sup>4)</sup>. (Man erkennt, daß durchweg  $\Delta E_{400^\circ} < \Delta E_{20^\circ}$  ist); <sup>6)</sup> Temperaturgang des Elastizitätsmodul bei 200°C.

Daß diese Betrachtungen nur gelten, wenn für gleiche Herstellungs- und Kühlbedingungen bei der Probenherstellung gesorgt wurde, ist selbstverständlich. Es wurde bereits in [71] und [72] am Beispiel eines technischen Natron-Kalk-Glases gezeigt, daß sowohl E als auch  $dE/dT$  von der Vorgeschichte der Gläser abhängen. Schließlich ist mit Rücksicht auf die in [59] und [72] mitgeteilte Beobachtung, daß sich die innere Dämpfung eines Spiegelglases zeitlich ändert, auch zu erwarten, daß E und  $dE/dT$  von der Zeit abhängen (vgl. auch Abschnitt 2.2 und 2.3 dieser Abhandlung).

Es erhebt sich die Frage, ob die Alkali-Ionen homogen über das Glasnetzwerk hin verteilt sind oder ob eine (latente) Entmischung besteht<sup>35</sup>), wie sie von A. DIETZEL auf Grund strukturechemischer Überlegungen angenommen wurde [70]. Wäre letzteres der Fall, so müßte infolge einer Schwarmbildung der  $\text{Na}^+$ - bzw.  $\text{K}^+$ -Ionen im Netzwerk eine mehr oder weniger ausgeprägte „Phasentrennung“ in alkalireiche und alkaliarme Bezirke eintreten<sup>36</sup>). Jeder dieser beiden „Phasen“ müßte dann ein Relaxationsmechanismus entsprechen und bei hinreichend großer Differenz der zu ihnen gehörenden mittleren Relaxationszeiten wäre im Temperaturgang der Verlustzahl mit zwei Maxima zu rechnen. Entsprechende Versuche wurden von E. JENCKEL und H. U. HERWIG [356] an glasartig erstarrten, hochpolymeren Kunststoffen durchgeführt. Betrachtet man die Bilder 22 bis 24 und 26 bis 28, so

<sup>35)</sup> Es sei bemerkt, daß der Begriff „latent“ relativ ist und sich auf die zur Untersuchung des Glases verwendeten Meßverfahren bezieht.

<sup>36)</sup> Vgl. hierzu auch die elektronenoptischen Untersuchungen von A. F. PREBUS und J. W. MICHENER [366], F. OBERLIES [364] und W. VOGEL [371]. Es sei darauf hingewiesen, daß mit Rücksicht auf die geringe Größe dieser Bezirke der Ausdruck „Phase“ nicht im thermodynamischen Sinne gemeint ist. Bei Systemen, die nur aus wenigen Atomen bzw. Molekülen bestehen, verliert die thermodynamische Bezeichnungsweise ihren Sinn.

fällt an den  $E(T)$ - und  $\eta(T)$ -Kurven auf, daß im untersuchten Temperaturbereich zwei verschiedene Relaxationsmechanismen auftreten können. Dies ist z. T. an den  $E(T)$ -Kurven erkennbar; bei 40 Mol-% Alkalioxyd tritt außerdem jeweils bei der  $\eta(T)$ -Kurve deutlich ein 2. Maximum bei höherer Temperatur auf. Diese beiden Maxima im Temperaturgang der inneren Reibung für einfache Alkalisilikatgläser stellte H. RÖTGER schon vor längerer Zeit fest [24, 368]. In einer neueren Arbeit von K. E. FORRY [351] wird die Abhängigkeit dieser Maxima von der Konzentration des zugesetzten Alkalioxydes an drei Natron-Silikatgläsern durch Messung der inneren Dämpfung niederfrequenter Torsionsschwingungen untersucht. Damit erfährt die DIETZELSCHE Auffassung von der Existenz einer latenten Entmischung einfacher Alkalisilikatgläser eine erneute Bestätigung [70]. Unter Berücksichtigung dieser Verhältnisse liegt es nahe, die beobachteten zwei Relaxationsmaxima verschieden stark gebundenen Alkali-Ionen zuzuordnen. Das Auftreten des „oberen Mechanismus“ dürfte verursacht sein durch Platzwechsel vollständig koordinierter  $\text{K}^+$ - bzw.  $\text{Na}^+$ -Ionen<sup>37</sup>). Es ist anzunehmen, daß sich dieser Mechanismus bei Zusatz von viel Alkali ausbildet, da bei wenig netzwerkspaltenden Ionen das Netzwerk zu starr ist, um den zugesetzten Fremdionen eine vollständige Koordination zu ermöglichen.

Bei einem Platzwechsel kann das größere  $\text{K}^+$ -Ion seinen Käfig aus  $\text{O}^{2-}$ -Ionen erst bei höherer Temperatur verlassen als das  $\text{Na}^+$ -Ion; das macht sich dadurch bemerkbar, daß für Kaligläser das obere Maximum bei einer höheren Temperatur liegt als bei Natrongläsern. Ob diese vollständig koordinierten  $\text{Na}^+$ -Ionen mit Kieselsäure zusammen abgeschlossene Bereiche stöchiometrischer Zusammensetzung bilden und man von „Alkalisilikatmolekülen“ im Glas sprechen kann, läßt sich aus den vorliegenden Messungen nicht entnehmen.

Mit Rücksicht auf die relativ niedrige Temperatur, bei der der „untere Relaxationsmechanismus“ wirksam wird, ist anzunehmen, daß es sich bei ihm um Platzwechsel unvollständig koordinierter Alkali-Ionen handelt. Nach dem oben Gesagten ist zu erwarten, daß dieser Relaxationsmechanismus bei Zusatz von wenig Alkali auftritt.

Weitere Möglichkeiten zur Erklärung des Auftretens zweier Maxima im Temperaturgang der inneren Dämpfung bei einfachen Alkalisilikatgläsern sind von L. C. HOFFMANN und W. A. WEYL [354] kurz erwähnt worden. Danach könnte der obere Mechanismus der Relaxation größerer Atomgruppen zugeschrieben werden, die im Glasnetzwerk verteilt sind; ferner können außer der Diffusion von Alkaliionen, Orientierungseffekte, die durch die während der Messung anliegende mechanische Spannung bedingt sind und Platzwechsel, z. B. von  $\text{O}^{2-}$ -Ionen, zu Maxima in der  $\eta(T)$ -Kurve Anlaß geben. FORRY führt das Auftreten des oberen Maximums auf kooperativen Platzwechsel zweier Alkali-Ionen zurück [351].

Weitere Aussagen lassen sich aus den bisher vorliegenden Messungen nicht machen. Die Untersuchung der Frequenz-, Amplituden- und Temperaturabhängig-

<sup>37)</sup> Gemeint ist der bei der höheren Temperatur wirksame Relaxationsmechanismus.

keit über möglichst große Bereiche hin wird hier weiteren Aufschluß geben.

5.32. Natron-Kali-Silikatgläser

Wird das Quarzglasnetzwerk durch Zusatz von  $K^+$ - und  $Na^+$ -Ionen gestört, so ändern sich die untersuchten Eigenschaften stärker als bei Zusatz der gleichen Menge eines Alkali-Ions (Tabelle 15 und 16). So kann

Ionen  $Na^+$  und  $K^+$  gewisse Glaseigenschaften am stärksten beeinflussen, wenn sie zu gleichen Anteilen vorhanden sind. Diese Art der Beeinflussung wurde für elastische und thermische Nachwirkung auch schon von WEIDMANN [319] festgestellt und macht sich auch in der elektrischen Leitfähigkeit bemerkbar [363].

Betrachtet man die  $E(T)$ - und  $\eta(T)$ -Kurven der Gläser 10–20, so fällt auf, daß im untersuchten Tem-

Tabelle 15. Mechanisch-akustische Eigenschaften gemischter Alkalisilikatgläser in Abhängigkeit von der Zusammensetzung. (vgl. Tab. 12)

Glas Nr.	Zusammensetzung		Meßfrequenz [sec <sup>-1</sup> ]	Schallgeschwindigkeit [km sec <sup>-1</sup> ]	Elastizitätsmodul [Dyn m <sup>-2</sup> ]	Verlustzahl
	Na <sub>2</sub> O [Mol-%]	K <sub>2</sub> O [Mol-%]				
10	5	15	2,47 · 10 <sup>3</sup>	4,74	5,66 · 10 <sup>10</sup>	1,0 · 10 <sup>-3</sup>
11	10	10	2,04	4,89	5,42	1,3
12	15	5	2,11	5,01	5,92	0,8
13	5	25	2,02	4,60	5,21	1,1
14	10	20	2,09	4,72	5,39	0,6
15	15	15	2,28	4,83	5,61	0,5
16	20	10	2,43	4,87	5,52	0,6
17	25	5	2,11	4,94	5,92	1,1
18	10	30	1,84	4,48	4,78	1,4
19	20	20	1,96	4,78	5,56	0,7
20	30	10	2,11	4,88	5,82	1,3

Tabelle 16. Dilatometrisch ermittelter Transformationspunkt (TP, als Schnittpunkt der geraden Äste), Temperaturgang des Elastizitätsmoduls bei 200° C ( $dE/dT_{200}$ ) und mittlerer linearer Wärmeausdehnungskoeffizient gemischter Alkalisilikatgläser

Glas Nr.	TP [° C]	$-(dE/dT_{200})$	lin. Wärmeausdehnung
10	450	1,65 · 10 <sup>7</sup>	1,08 · 10 <sup>-5</sup>
11	430	4,5	1,18
12	440	3,1	1,06
13	435	5,0	1,76
14	400	6,0	1,74
15	380	6,3	1,68
16	410	5,0	1,61
17	420	3,0	1,50
18	380	7,5	1,97
19	350	6,5	2,04
20	360	2,8	1,91

$dE/dT \approx 0$  bereits bei Zusatz von rund 2 Mol-% Alkalioxyd zur  $SiO_2$ -Schmelze erreicht werden (Bild 56). Die Ursachen dieser verstärkten Wirkung dürfte darin zu suchen sein, daß nun das  $Si^{4+}$ -Ion nicht nur mit einem Fremdkation bezüglich des Koordinationsbestrebens konkurriert, sondern daß auch die beiden netzwerkspaltenden Ionen ihre Koordinationen gegenseitig beeinflussen. So wird sowohl die Beweglichkeit der  $Na^+$ -Ionen erhöht durch Schwächung der sie umgebenden Felder infolge der Anwesenheit von  $K^+$ -Ionen, als auch die der  $K^+$ -Ionen wegen der Anwesenheit von  $Na^+$ -Ionen. Zudem bewirkt das größere Ion eine Auflockerung der Struktur, wodurch die Beweglichkeit des kleineren noch erhöht wird. Dadurch wird z. B. auch der enorme Anstieg der Verlustzahl gemischter Alkalisilikatgläser verständlich, wie er in Abschnitt 4.22 dieser Abhandlung mitgeteilt wurde.

An den Bildern 57b und 57d (Temperaturgang des Elastizitätsmoduls bzw. Transformationspunkts in Abhängigkeit von der Glaszusammensetzung) erkennt man, daß die beiden verschiedenen netzwerkspaltenden

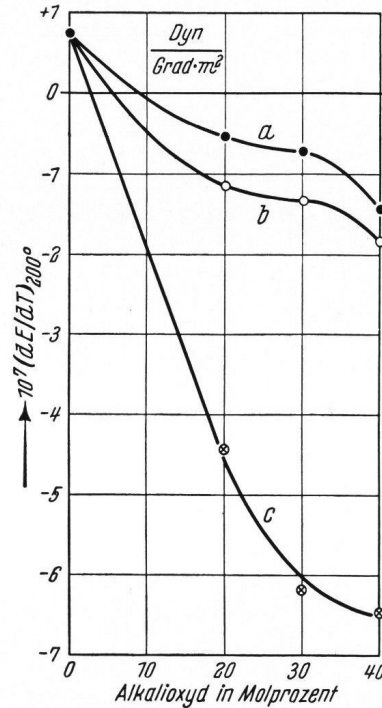


Bild 56. Temperaturgang des Elastizitätsmoduls bei 200° C für einfache Alkalisilikatgläser, aufgetragen gegen den jeweiligen Gehalt an Alkalioxyd in Mol-%. Kurve a: Kali-gläser, Kurve b: Natrongläser, Kurve c: Natron-Kaligläser mit jeweils gleichen Anteilen an  $Na_2O$  und  $K_2O$ .

peraturbereich je nach ihrer Zusammensetzung ein, zwei oder gar drei Relaxationsmechanismen wirksam werden. Weiter fällt auf, daß einige Gläser sehr breite Verlustzahlmaxima besitzen. Letzteres ist besonders ausgeprägt bei Glas 12 (80  $SiO_2$ , 15  $Na_2O$ , 5  $K_2O$ ). Die Halbwertsbreite des Maximums bei rund  $2 \cdot 10^3 \text{ sec}^{-1}$  beträgt hier 240° C, wogegen sie etwa bei Glas 2 (80  $SiO_2$ , 20  $Na_2O$ ) nur rund 150° C beträgt. Mit Rücksicht auf die in Abschnitt 5.31 angestellten Betrachtungen kann man annehmen, daß unter den gewählten Herstellungsbedingungen ein Glas mit einer Zusammensetzung wie Nr. 12 die Erscheinung der „Phasentrennung“ weniger ausgeprägt zeigt als etwa das Glas 24, in dessen Verlustzahl-Temperaturkurve zwei deutliche Maxima auftreten, d. h. daß in Glas 12 die Bindung zumindest einer Art der netzwerkspaltenden Ionen um einen mittleren Zustand relativ gleichmäßig verteilt ist. Ebenfalls relativ breit ist das Dämpfungsmaximum des Glases 13 (70  $SiO_2$ , 5  $Na_2O$ , 25  $K_2O$ ); hier wird jedoch schon eine Aufspaltung erkennbar und zwar in drei Einzelmaxima, die bei den Temperaturen 190, 250 und 350° C liegen. Bei diesem Glas müssen also mindestens drei verschiedene Relaxationsmechanismen wirksam werden, von denen der bei 350° C auftretende Mechanismus dem Platzwechsel von vollständig koordinierten  $K^+$ -Ionen und der bei 250° C wirksame dem von vollständig koordinierten  $Na^+$ -Ionen zugeschrieben werden

könnte. Der bei 190° wirksame Mechanismus (und ein evtl. bei tieferer Temperatur liegender) dürfte dann unvollständig koordinierten netzwerkspaltenden Ionen entsprechen. Ähnlich verhält es sich mit Glas 17, bei dem im Vergleich zu Glas 13 nur die Beträge der beiden Alkalioxydkonzentrationen vertauscht sind. Es sei jedoch darauf hingewiesen, daß die  $\eta(T)$ -Kurven nicht nur die Einflüsse enthalten, die auf Platzwechsel von Fremdionen in der Struktur zurückzuführen sind. Außer den bereits oben angeführten Einflüssen ist auch mit der Abhängigkeit der inneren Dämpfung von Wärmeleitungseffekten zu rechnen, die jedoch bei den ange-

$\eta(T)$ -Kurven bei verschiedenen, hinreichend weit auseinanderliegenden Frequenzen geklärt werden: Relaxationsmaxima verschieben sich bei Änderung der Meßfrequenz, während bei Umwandlungserscheinungen die Lage der zu ihnen gehörenden Maxima sich nicht verschiebt. Im zuletzt genannten Falle wird die Höhe der Dämpfungsmaxima am größten bei der Meßfrequenz sein, die der Relaxationsfrequenz der Umwandlung entspricht.

5.4. Überblick über den Einfluß von Ca, Ti, Pb und Al

Ebenso wie bei der Diskussion des Einflusses der Alkalioxyde auf die elastischen Eigenschaften der untersuchten Gläser die Feldstärkentheorie Hinweise zum Verständnis der beobachteten Erscheinungen gab, kann sie dies auch bei den anderen untersuchten Gläsern tun (Tabelle 17). Dazu sei ein Glas der Zusammensetzung 80 Mol-% SiO<sub>2</sub>, 10 Na<sub>2</sub>O und 10 M<sub>n</sub>O<sub>m</sub> betrachtet. Als M wurden die in Tabelle 18 angegebenen Ionen eingesetzt und die dort angegebenen Gläser nach der

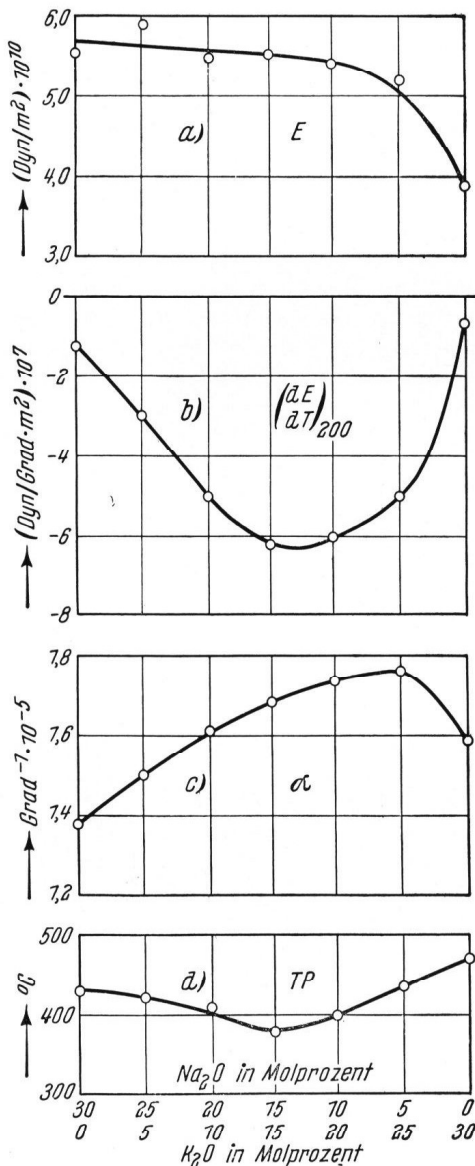


Bild 57. Elastizitätsmodul bei Zimmertemperatur, Temperaturgang des Elastizitätsmoduls bei 200° C, mittlere lineare Wärmeausdehnung und Transformationstemperatur für Alkalisilikatgläser mit 70 Mol-% SiO<sub>2</sub>- und 30 Mol-% (Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O) jeweils in Abhängigkeit vom zugesetzten Betrag an Na<sub>2</sub>O bzw. K<sub>2</sub>O.

wandten hohen Frequenzen nicht ins Gewicht fallen (vgl. hierzu die Abschätzung in [71]). Schließlich wird die Gestalt der Dämpfungs-Temperaturkurven auch durch thermische Umwandlungen evtl. vorhandener, ferngeordneter Bereiche bestimmt. Die Frage, ob Platzwechsel von netzwerkspaltenden Ionen oder ob ein Umwandlungseffekt vorliegt, kann durch Messung der

Tabelle 17. Mechanisch-akustische Eigenschaften von Natron-Kalkgläsern in Abhängigkeit von der Zusammensetzung

Glas Nr.	Zusammensetzung		Meßfrequenz [sec <sup>-1</sup> ]	Schallgeschwindigkeit [km sec <sup>-1</sup> ]	Elastizitätsmodul [Dyn m <sup>-2</sup> ]	Verlustzahl
	Na <sub>2</sub> O [Mol-%]	CaO [Mol-%]				
21	10,0	10,0	1,93 · 10 <sup>3</sup>	5,41	6,78 · 10 <sup>10</sup>	0,6 · 10 <sup>-3</sup>
22	19,4	5,3	2,67	5,25	6,65	1,9
23	14,4	16,0	2,45	5,48	7,61	0,6
24	19,3	16,0	2,61	5,47	7,79	0,8
25	14,2	26,6	1,23	5,66	8,38	0,8
		TiO <sub>2</sub>				
26	9,9	3,8	2,85	5,36	6,96	0,9
27	14,8	3,8	2,78	5,32	6,74	1,5
28	14,9	7,8	6,37	5,34	6,98	1,9
29	15,2	11,8	1,58	5,44	7,39	1,1
		PbO				
30	10,0	10,0	1,98	4,65	6,26	0,6
31	20,7	15,3	2,22	4,23	5,94	0,8
32	23,1	21,3	1,81	3,99	5,89	0,7
33	20,0	3,0 <sup>1)</sup>	1,05	5,49	7,61	2,6

<sup>1)</sup> Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Tabelle 18. Elastizitätsmodul bei Zimmertemperatur für einige Gläser der Zusammensetzung: 80 SiO<sub>2</sub>, 10 Na<sub>2</sub>O, 10 M<sub>n</sub>O<sub>m</sub>, verglichen mit der Feldstärke des M-Ions

Glas Nr.	M-Ion	Feldstärke	E <sub>20</sub> [Dyn m <sup>-2</sup> ] · 10 <sup>-10</sup>
11	K <sup>+</sup>	0,13	5,49
2	Na <sup>+</sup>	0,19	5,64
30	Pb <sup>2+</sup>	0,27	6,26
21	Ca <sup>2+</sup>	0,33	6,77

Feldstärkentheorie des M-Ions angeordnet. Man erkennt, daß der Elastizitätsmodul gleichsinnig mit der Feldstärke verläuft (vgl. auch Bild 58). Da die in Tabelle 18 erfaßten Gläser im untersuchten Temperaturbereich keine merkliche Entropie-Elastizität zeigen, ist dies Verhalten verständlich; je stärker die zugesetzten Ionen, desto fester wird unter sonst gleichen Bedingungen die Struktur zusammengehalten.

Ersetzt man Si<sup>4+</sup>-Ionen des Quarzglas durch schwächere Fremdionen in größerer Menge, so erwartet man zunächst, daß die Steifheit der Struktur als Ganzes

abnimmt; der Elastizitätsmodul solcher Gläser müßte dann kleiner sein als der des SiO<sub>2</sub>-Glases. Bei den untersuchten Gläsern ist dies jedoch eindeutig nur bei Zusatz von Alkali-Ionen zu Alkalisilikatgläsern zu erkennen (Tabelle 19a). Ersetzt man etwa in Glas 22 10 Mol-% der Kieselsäure durch CaO (Glas 24), so steigt entgegen dieser Erwartung der Elastizitätsmodul sogar über den Wert des reinen Quarzglases an; entsprechend verhält es sich mit den Gläsern 23, 25 und den anderen in Tabelle 19b angegebenen Gläsern.

Auch dieser überraschende Befund läßt sich erklären, wenn man zur Deutung das oben skizzierte makromolekulare Strukturmodell des Quarzglases zugrunde legt. Wird ein Stück Quarzglas elastisch deformiert, so hat das eine Verformung der Netzwerkbruchstücke in sich zur Folge (vgl. Abschn. 5.21). Bei Zusatz von fremden Kationen zum Quarzglas wird, wie in Abschnitt 5.3 bereits dargelegt, der makromolekulare Aufbau des Netzwerkes mehr und mehr zerstört. Werden schwache Ionen zugesetzt, so kommt dies einer Auflockerung des Netzwerkes gleich und der Elastizitätsmodul wird kleiner. Werden noch mehr netzwerkspaltende Ionen zugegeben, ist mit mehreren Möglichkeiten zu rechnen. Einmal können diese Ionen das SiO<sub>2</sub>-Netzwerk auflockern, wodurch der Elastizitätsmodul weiter herabgesetzt wird. Zum anderen können diese Ionen, besonders wenn sie eine höhere Feldstärke besitzen, die einzelnen Netzwerkbruchstücke versteifen, indem sie deren freie Beweglichkeit in sich (Mikro-BROWNSche Bewegung) verringern. Dadurch wird der Elastizitätsmodul erhöht und die Bedingungen der Entropie-Elastizität werden ebenfalls verletzt. Eine dritte Möglichkeit ist, daß die zugesetzten Fremdionen, evtl. gemeinsam mit SiO<sub>2</sub> neue Makromoleküle bilden, deren Mikro-BROWNSche Bewegung ungehindert vor sich geht, die aber so stark miteinander verknüpft sind, daß sie keine Makro-BROWNSche Bewegung ausführen können. Ein solcher Zustand kann durch eine passende Glaszusammensetzung oder durch entsprechende Herstellungsbedingungen bewirkt werden. Man beobachtet dann ein mehr oder weniger ausgeprägtes entropie-elastisches Verhalten des Glases. Mit Rücksicht auf die ungefähr gleiche Größe der Feldstärke von Si<sup>4+</sup> und

Ti<sup>4+</sup> ist besonders bei den Titangläsern mit dem Auftreten dieses Falles zu rechnen. Der Betrag des Elastizitätsmoduls bei Zimmertemperatur hängt davon ab, wie stark die Deformation eines solchen Makromoleküls in sich behindert ist.

Bei Messungen der Temperaturabhängigkeit des Elastizitätsmoduls solcher Gläser ist zu beachten, daß die KUHNschen Berechnungen nur dann quantitativ gelten, wenn Dehnung und Entspannung des betreffenden Körpers reversibel vor sich gehen. Sobald Nachwirkungs-, Hysteresee- oder Kriecherscheinungen auftreten, gelten diese Betrachtungen nicht mehr quantitativ. So ist es nicht verwunderlich, wenn z. B. für Glas 26 die Beziehung  $E = \text{const.} \cdot T_{\text{abs}}$  nicht exakt erfüllt ist.

Speziell im Falle der Natron-Titan-Kieselsäuregläser ist anzunehmen, daß sich innerhalb der Kieselglasmatrix Natriumtitanatinseln gebildet haben. Dann wird verständlich, daß sich etwa Glas 26 entropie-elastisch verhält, obwohl es nur noch zu 86,3 Mol-% aus SiO<sub>2</sub> besteht, während es 3,8% TiO<sub>2</sub> und 9,9% des netzwerkspaltenden Oxydes Na<sub>2</sub>O enthält. Würde sich TiO<sub>2</sub> genau so verhalten wie der Netzwerkbildner SiO<sub>2</sub>, so müßte bei dem vorliegenden, relativ hohen Gehalt an Na<sub>2</sub>O der Elastizitätsmodul mit steigender Temperatur fallen. Erst recht müßte dies eintreten, wenn Ti<sup>4+</sup> als rein netzwerkspaltendes Ion wirken würde. Durch die Ausbildung von natriumtitanathaltigen Bereichen wirkt aber je nach dem TiO<sub>2</sub>-Gehalt und den Schmelzbedingungen ein Teil des zugesetzten Na<sub>2</sub>O nicht mehr netzwerkspaltend. Ein gewisser Anteil von Na<sub>2</sub>O hat ferner für die Verbindung dieser Titanatinseln mit dem SiO<sub>2</sub>-Netzwerk zu sorgen, das seinerseits den makromolekularen Aufbau des Quarzglases besitzen wird. So hat man in einem solchen Glas hauptsächlich mit der Existenz von zwei Arten von Makromolekülen zu rechnen: Außer den Netzwerkbruchstücken der Kieselglasmatrix liegen Makromoleküle vor, die außer SiO<sub>2</sub> auch Titanatinseln enthalten. Wegen der schwachen Bindung der Na<sup>+</sup>-Ionen werden diese in sich ebenfalls leicht deformierbar sein. Die stärkeren Si<sup>4+</sup>-Ionen an der Peripherie dieser Makromoleküle sorgen dann dafür, daß diese einzelnen Stellen untereinander verbunden werden. So ist einerseits für die Behinderung der Makro-BROWNSchen Bewegung beider Arten von Makromolekülen gesorgt, während die Mikro-BROWNSche Bewegung möglich ist. Auf diese Weise erklärt sich das Ansteigen des Elastizitätsmoduls mit wachsender Temperatur bei Glas 26. Verschiebt man in der Struktur das Verhältnis der schwachen und starken Bindungen, etwa durch Änderung des Na<sub>2</sub>O:TiO<sub>2</sub>-verhältnisses, so kann man gerade den Übergang vom entropie-elastischen zum normal elastischen Verhalten erreichen, d. h. ein Glas herstellen, das innerhalb eines gewissen Temperaturbereiches einen nahezu temperaturunabhängigen Elastizitätsmodul besitzt (vgl. z. B. Gläser 21, 26, 27, 28 und 30, Tab. 17).

Bei diesen Verhältnissen ist zu erwarten, daß die Temperaturabhängigkeit der inneren Dämpfung mehrere Maxima aufweist, die den verschieden stark gebundenen Ionen entsprechen. Das ist auch der Fall und es sei besonders auf die Gläser 24 und 28 hingewiesen, in denen im untersuchten Temperaturbereich bei der gewählten Meßfrequenz deutlich drei unterschiedliche Relaxationsmechanismen wirksam werden.

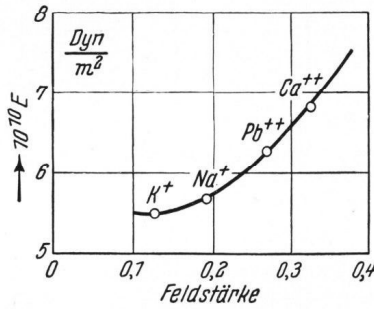


Bild 58. Elastizitätsmodul bei Zimmertemperatur von Gläsern der Zusammensetzung 80 Mol-% SiO<sub>2</sub>, 10 Na<sub>2</sub>O und 10 M<sub>n</sub>O<sub>m</sub>, aufgetragen gegen die Feldstärke des M-Ions.

Tabelle 19. Änderung des Elastizitätsmoduls bei Zimmertemperatur, wenn Si<sup>4+</sup> durch netzwerkspaltende Ionen ersetzt wird

Glas Nr.	E <sub>20</sub> [Dyn m <sup>-2</sup> ] · 10 <sup>-10</sup>
2	5,64
3	5,59
4	5,36
6	4,69
7	3,89
8	3,64
11	5,42
14	5,39
18	4,78
26	5,36
27	5,32
23	7,61
24	7,79
22	6,65
24	7,79
23	7,61
25	8,38
27	6,74
28	6,98
29	7,39

a  
b

5.5. Einfluß von Energiezufuhr durch vorübergehende Bestrahlung oder Erhitzung auf die Verlustzahl und deren zeitliche Änderung

Auf die Ursache des „Thermometereffektes“ und seine strukturelle Deutung wurde bereits an anderer Stelle eingegangen [71]. Deshalb braucht hier nur geprüft zu werden, wie die Verlustzahl durch eine Bestrahlung mit Röntgenstrahlen beeinflusst wird.

Ähnlich wie bei der thermischen Nachwirkung scheint es sich hier um eine Energiezufuhr zu handeln, durch welche die netzwerkspaltenden Ionen oder die freien Netzwerkenden auf ein höheres Niveau der potentiellen Energie gehoben werden. Darauf deutet der bei Zimmertemperatur beobachtbare starke Anstieg der Verlustzahl nach der Bestrahlung hin. Ein Unterschied scheint jedoch zwischen thermischer Nachwirkung und dieser „Strahlungsnachwirkung“ insofern zu bestehen, als die Strahlungsnachwirkung erheblich schneller abklingt als thermische. Zur Aufklärung dieser Erscheinung — die ersten Versuche wurden in Abschnitt 2.3 dieser Arbeit beschrieben — sind noch eingehende Untersuchungen notwendig. Aus ihnen ist nicht nur ein weiterer Einblick in den Zusammenhang zwischen thermischer und elastischer Nachwirkung der Gläser zu erwarten, sondern es wird darüber hinaus durch Variation der zugeführten Energie auch möglich sein, Schlüsse über die Art der Bindung der netzwerkspaltenden Ionen zu ziehen, insbesondere auch darüber, ob den Fehlstellen in Gläsern diskrete Energiestufen zuzuschreiben sind oder ob es sich hierbei um eine verschmierte Verteilung der Bindungsenergien handelt.

Tabelle 20. Faktoren zur angenäherten Berechnung der Temperaturabhängigkeit des Elastizitätsmoduls einiger Gläser im Bereich von 0 bis 400° C

Glas Nr.	$e_0$	$e_1$	$e_2^1)$
1	7,04 · 10 <sup>10</sup>	+ 0,95 · 10 <sup>7</sup>	
2	5,66	— 1,02	
3	5,60	— 1,50	
4	5,40	— 2,14	
6	4,70	— 0,20	— 0,2 · 10 <sup>4</sup>
7	3,89	— 1,00	
8	3,64	— 1,30	+ 0,5
10	5,68	— 0,20	— 4,0
11	5,51	— 1,90	— 2,0
12	5,98	— 3,10	— 2,0
13	5,21	— 2,30	— 3,0
14	5,43	— 3,00	— 11,0
15	5,65	— 0,50	— 13,0
16	5,55	— 1,10	— 4,0
17	5,99	— 2,90	— 2,0
18	4,70	— 0,20	— 29,0
19	5,60	+ 3,80	— 38,0
20	5,85	— 1,30	— 46,0
21	6,78	— 0,10	
22	6,65	— 0,05	— 0,7
23	7,63	— 1,60	— 0,5
24	7,81	— 0,60	— 0,2
25	8,42	— 0,20	— 0,4
26	6,96	+ 0,20	
27	6,75	— 0,40	
28	7,01	— 0,50	
29	7,39	— 0,30	
30	6,25	— 3,00	
31	5,95	— 0,60	— 3,0
33	7,61	— 0,70	— 0,2
34	7,41	— 1,00	
35	7,33	— 0,70	— 0,1

<sup>1)</sup> Werte, die in der Spalte für  $e_2$  nicht eingetragen sind, sind kleiner als 10<sup>3</sup>.

Zur Ergänzung der Messung der mechanischen Verlustzahl sind weitere physikalische Eigenschaften, insbesondere optische, elektrische und magnetische in ihrer Abhängigkeit von Temperatur, Zeit und gegebenenfalls Frequenz zu untersuchen.

5.6. Koeffizienten zur näherungsweise Berechnung der Temperaturabhängigkeit des Elastizitätsmoduls einiger einfacher Silikatgläser

Um der Praxis die Möglichkeit zu geben, aus den oben mitgeteilten Messungen in einfacher Weise zu entnehmen, wie einfache Gläser mit einem gewünschten Temperaturgang des Elastizitätsmoduls hergestellt werden können, wurden die gemessenen E(T)-Kurven zahlenmäßig ausgewertet. Die unbekannte und wahrscheinlich generell nicht angebbare Funktion E(T) wurde in eine Potenzreihe entwickelt und nach dem 3. Glied abgebrochen:

$$E(T) = e_0 + e_1 T + e_2 T^2. \tag{29}$$

Bei Kenntnis der Koeffizienten  $e_i$  ist es mit Hilfe dieser einfachen Interpolationsformel möglich, den Elastizitätsmodul eines Glases für jede im angegebenen Intervall liegende Temperatur in 2. Näherung zu berechnen (Tabelle 20). Diese Genauigkeit kann für die meisten der praktisch vorkommenden Fälle als ausreichend angesehen werden. Feinheiten im Kurvenverlauf, wie sie etwa durch das Auftreten eines Relaxations- oder Umwandlungsprozesses verursacht werden, kann Gl. (29) naturgemäß nicht wiedergeben.

6. Zusammenfassung von Teil I bis IV

Den Anstoß zu den hier beschriebenen Untersuchungen gab A. DIETZEL auf Grund der Beobachtung, daß der subjektiv empfundene Klang eines durch Anschlag zu akustischen Schwingungen angeregten Glasgegenstandes unter sonst gleichen Bedingungen von der Glaszusammensetzung, dem Grad der Homogenität (Blasen, Schlieren) und dem Kühlgrad des betreffenden Gegenstandes beeinflusst wird.

Nach einführenden Betrachtungen über den physikalischen Inhalt des Begriffes „Klang“ wurde eine Übersicht gegeben über die seit Mitte des 19. Jahrhunderts durchgeführten Untersuchungen über das akustische Verhalten der Silikatgläser, die Messungen des Elastizitätsmoduls sowie über die Untersuchungen der an Silikatgläsern beobachtbaren thermischen und elastischen Nachwirkungserscheinungen. Dabei wurde auch auf eine neuerdings vom Verf. gefundene Beeinflussung der mechanischen Verlustzahl der Gläser durch Bestrahlung mit Röntgenstrahlen eingegangen. Die bisher vorliegenden Deutungsversuche des Zusammenhanges zwischen mechanisch-akustischen Glaseigenschaften und der Glasstruktur werden diskutiert.

Am Beispiel zweier Industriegläser wurde gezeigt, wie unter sonst gleichen Bedingungen die Klangspektren von Glockenmensuren von der Güte der Kühlung abhängen: Schlecht gekühlte Glasgegenstände „klirren“ beim Anschlagen. Die während des Abklingens aufgenommenen Klangspektren hängen bei gleicher Kühlung auch von der Glaszusammensetzung ab. Die Erscheinung, daß ein Stab aus Quarzglas beim Anschlagen „schrill“, ein ebensolcher aus Fensterglas „blechern“ und ein solcher aus Bleiglas „angenehm“ klingt, wurde am Beispiel longitudinal schwingender

Stäbe theoretisch diskutiert. Dabei ergab sich, daß das Produkt Schallgeschwindigkeit  $\times$  Verlustzahl bei gleicher Geometrie der Stäbe und gleichen Anschlagbedingungen als Maß für die „Geräuschähnlichkeit“ des Klanges dieser Stäbe für Gläser gegebener Zusammensetzung angesehen werden kann. Ebenfalls am Beispiel longitudinal schwingender Glasstäbe wurde diskutiert, welchen Einfluß spezielle Schlierenverteilungen auf das Klangspektrum eines solchen Stabes haben. Es ergab sich, daß die Eigenfrequenzen teilweise gestört werden; sie liegen dann nicht mehr harmonisch zueinander und der schlierige Stab klingt unangenehmer als ein homogener.

Nachdem so der Zusammenhang zwischen Glaszusammensetzung und Beschaffenheit der Klangkörper mit den Klangspektren geklärt war, wurde die Temperaturabhängigkeit von Schallgeschwindigkeit, Elastizitätsmodul und mechanischer Verlustzahl im Bereich von Zimmertemperatur bis zum Transformationsbereich einiger einfacher Silikatgläser gemessen. Insgesamt wurden 20  $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O-SiO}_2$ -Gläser, 5  $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$ -Gläser, 4  $\text{Na}_2\text{O-TiO}_2\text{-SiO}_2$ -Gläser, 3  $\text{Na}_2\text{O-PbO-SiO}_2$ -Gläser, 1  $\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -Glas, 1 technisches Normalglas und ein technisches Geräteglas untersucht. Bei vier der untersuchten Gläser ergab sich ein mittlerer Temperaturkoeffizient des Elastizitätsmoduls von weniger als  $5 \cdot 10^6 \text{ Dyn/m}^2 \cdot \text{Grad}$ ; hierbei handelte es sich um ein  $\text{Na}_2\text{O-PbO-SiO}_2$ -Glas und um drei  $\text{Na}_2\text{O-TiO}_2\text{-SiO}_2$ -Gläser. Zwei der untersuchten

$\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O-SiO}_2$ -Gläser besitzen einen Temperaturkoeffizienten des Elastizitätsmoduls von mehr als  $90 \cdot 10^6 \text{ Dyn/m}^2 \cdot \text{Grad}$ . Die Temperaturabhängigkeit der oben genannten drei Materialeigenschaften wurde für reines Quarzglas im Temperaturbereich von Zimmertemperatur bis rund  $800^\circ \text{C}$  gemessen; die Meßproben bestanden aus optisch homogenem, technischem Quarzglas. Bei einem der untersuchten Stäbe wurden im Temperaturgang der mechanischen Verlustzahl kleine Maxima festgestellt bei rund  $150, 275$  und  $575^\circ \text{C}$ .

Die Ergebnisse der durchgeführten Messungen deuten darauf hin, daß in gewissen Gläsern eine (latente) Entmischung besteht. Das kann insbesondere daraus entnommen werden, daß in einigen Verlustzahl-Temperaturkurven zwei bzw. drei Maxima auftreten, in anderen dagegen nur ein einziges, dafür relativ breites Maximum. Von den untersuchten Gläsern zeigte außer Quarzglas auch ein  $\text{Na}_2\text{O-TiO}_2\text{-SiO}_2$ -Glas einen positiven Temperaturkoeffizienten des Elastizitätsmoduls. In Analogie zur WÖHLISCH-MEYER-KUHNschen Auffassung der Kautschukelastizität wurde dieses Verhalten auf einen Entropie-Effekt zurückgeführt und strukturelle Folgerungen hieraus gezogen.

Der Verf. dankt Herrn Prof. Dr.-Ing. A. DIETZEL herzlich für die Themenstellung, für die Bereitstellung der experimentellen Mittel, für fruchtbringende Diskussionen und für die großzügige Förderung seiner Ausbildung am Max-Planck-Institut für Silikatforschung, Würzburg.

#### Schrifttum (Auszug)

(Das ausführliche, vom Verf. zusammengestellte Schriftumsverzeichnis mit insgesamt 375 Literaturstellen zu diesem Thema wird Bezieher der Glastechn. Ber. auf Wunsch vom Verlag der DGG übermittelt.)

- [8] ALFREY, W. T.: Mechanical behaviour of high polymers. New York: Intersc. Publ. 1948.
- [13] ANDERSON, O. L. und STUART, D. A.: Statistical theories as applied to the glassy state. *Ind. Engng. Chem.* **46** (1954) S. 154—160. [Ref. Glastechn. Ber. **28** (1955) S. 201.]
- [14] BABCOCK, C. L., BARBER, S. W. und FAJANS, K.: Coexisting structure in vitreous silica. *Atti III. Congr. intern. Vetro, Venedig 1953*, S. 195—209. Auch: *Ind. Engng. Chem.* **46** (1954) S. 161—166. [Ref. Glastechn. Ber. **28** (1955) S. 314.]
- [15] BADGER, A. E. und SILVERMAN, W. B.: Modulus of elasticity of glass in relation to temperature. *J. Amer. ceram. Soc.* **18** (1935) S. 276—280.
- [16] BAILEY, J. und SHARP, D. E.: The release of strain in glass. *J. Amer. ceram. Soc.* **16** (1933) S. 367—379. [Ref. Glastechn. Ber. **12** (1934) S. 206.]
- [22] BENNEWITZ, K.: Über die elastische Nachwirkung. *Phys. Z.* **21** (1920) S. 703.
- [23] BENNEWITZ, K.: Über die elastische Nachwirkung, elastische Hysterese und innere Reibung. *Phys. Z.* **25** (1924) S. 417.
- [25] BENNEWITZ, K. und RÖTGER, H.: Über den plastisch-elastischen Zustand. *Phys. Z.* **40** (1939) S. 416—428. [Ref. Glastechn. Ber. **17** (1939) S. 310.]
- [26] BENNEWITZ, K. und RÖTGER, H.: Über die innere Reibung fester Körper; Absorptionsfrequenzen im akustischen Gebiet. *Phys. Z.* **37** (1936) S. 578 ff.
- [27] BENNEWITZ, K. und RÖTGER, H.: Über die innere Reibung fester Körper. II. Mitt. Thermische Dämpfung bei Biegeschwingungen. *Phys. Z.* **39** (1938) S. 835. *Z. techn. Phys.* **19** (1938) S. 521.
- [29] BERGMANN, L.: Der Ultraschall und seine Anwendung in Wissenschaft und Technik. 6. Aufl. Stuttgart: Hirzel 1954.
- [31] BEYERSDORFER, P.: Zur Kenntnis des Einflusses der Wärmevergangenheit auf die Wärmedehnung und der Vorgänge beim Abkühlen und Wiedererwärmen des Glases. *Glastechn. Ber.* **20** (1942) S. 129—141.
- [35] BLUM, S. L.: Some physical factors affecting the internal damping of glass. *J. Amer. ceram. Soc.* **38** (1955) S. 205—210. [Ref. Glastechn. Ber. **29** (1956) S. 253.]
- [37] BOLZMANN, L.: Zur Theorie der elastischen Nachwirkung. *Pogg. Ann. Phys. Erg. Bd.* **7** (1875) S. 624 ff.
- [56] DEEG, E.: Über die Temperaturabhängigkeit von innerer Dämpfung, Schallgeschwindigkeit und Elastizitätsmodul von Glas. Würzburger Diplom-Arbeit WS 1954.
- [57] DEEG, E.: The elasto-plastic behaviour of hard porcelain investigated in the moist state up to the finished fired product. *Silic. Ind.* **21** (1956) S. 265—270.
- [58] DEEG, E.: Das elastisch-plastische Verhalten eines Hartporzellans untersucht von der feuchten Masse bis zum fertiggebrannten Stück. *Ber. Dr. keram. Ges.* **33** (1956) S. 1—7.
- [59] DEEG, E.: Über die Zeitabhängigkeit der inneren Dämpfung von Spiegelglas und über Anomalien im Temperaturgang der inneren Dämpfung von Quarzglas. *Naturwiss.* **44** (1957) S. 303.
- [60] DEEG, E.: Zur Anwendung der Theorie der Wärmeleitung auf spezielle silikattechnische Probleme. *Ber. Dr. keram. Ges.* **32** (1955) S. 37—49. [Ref. Glastechn. Ber. **29** (1956) S. 260.]
- [61] DEEG, E. und DIETZEL, A.: Über die Ursache der anomalen mechanischen Eigenschaften der Glasfaser. *Glastechn. Ber.* **28** (1955) S. 221—232.
- [64] DIETZEL, A.: Kristallchemische Gesichtspunkte bei der Deutung der Konstitution von Gläsern. *Naturwiss.* **29** (1941) S. 81—82. [Ref. Glastechn. Ber. **19** (1941) S. 260.]
- [65] DIETZEL, A.: Zusammenhang zwischen Ausdehnungskoeffizient und Struktur von Gläsern. *Glastechn. Ber.* **19** (1941) S. 319—325.
- [66] DIETZEL, A.: Strukturchemie des Glases. *Naturwiss.* **29** (1941) S. 537—547. [Ref. Glastechn. Ber. **19** (1941) S. 399.]
- [67] DIETZEL, A.: Die Kationenfeldstärken und ihre Beziehungen zu Entglasungsvorgängen, zur Verbindungsbildung und zu den Schmelzpunkten von Silikaten. *Z. Elektrochem.* **48** (1942) S. 9—23. [Ref. Glastechn. Ber. **20** (1942) S. 151.]
- [70] DIETZEL, A.: Glasstruktur und Glaseigenschaften. *Glastechn. Ber.* **22** (1948/49) S. 41—50, 81—86, 212—224.
- [71] DIETZEL, A. und DEEG, E.: Über die Temperaturabhängigkeit von innerer Dämpfung, Schallgeschwindigkeit und Elastizitätsmodul von Glas. *Glastechn. Ber.* **27** (1954) S. 105—116.
- [72] DIETZEL, A. und DEEG, E.: Dipendenza dalla temperatura e dal tempo di talune proprietà meccanico-acustiche dei vetri alla silice. *Vetro e Silic.* **1** (1956) S. 13—25.
- [79] EBERT, H.: Über den Einfluß der Glassorte auf das Verhalten von Fieberthermometern. *Glastechn. Ber.* **22** (1948/49) S. 127—136.
- [83] EITEL, W.: Physikalische Chemie der Silikate, 2. Aufl. Leipzig: 1941.
- [84] EITEL, W.: The physical chemistry of the silicates. Chicago, Ill.: The University of Chicago Press, 1954.

- [85] EITEL, W., PIRANI, M. und SCHEEL, K.: Glastechnische Tabellen. Berlin: Springer 1932.
- [89] FÖRSTER, F.: Ein neues Verfahren zur Bestimmung des Elastizitätsmoduls und der Dämpfung. Z. Metallkde. **29** (1937) S. 109—115.
- [90] FRANKE, K.: Der Elastizitätsmodul einiger technischer Gläser in Abhängigkeit v. der Temperatur. Glastechn. Ber. **19** (1941) S. 113—119.
- [92] FREYSTEDT, E.: Das „Tonfrequenzspektrometer“, ein Frequenzanalysator mit äußerst hoher Analysiergeschwindigkeit und unmittelbar sichtbarem Spektrum. Z. techn. Phys. **16** (1935) S. 533—539.
- [93] GEHLHOFF, G. und THOMAS, M.: Die physikalischen Eigenschaften der Gläser in Abhängigkeit von der Zusammensetzung II. Die mechanischen Eigenschaften der Gläser. Z. techn. Phys. **7** (1926) S. 105—126. [Ref. Glastechn. Ber. **4** (1926/27) S. 103.]
- [94] GEHLHOFF, G. und THOMAS, M.: Schnellkühlung von Glas. Z. techn. Phys. **6** (1925) S. 333—338. [Siehe auch: Glastechn. Ber. **4** (1926/27) S. 323—331.]
- [97] GOENS, E.: Über die Bestimmung des Elastizitätsmoduls von Stäben mit Hilfe von Biegeschwingungen. Ann. Phys. (5) **11** (1931) S. 699ff.
- [100] GROSS, B.: Prinzipielles zum Problem der Relaxationsspektren. II. Kolloid.-Z. **134** (1953) S. 65—76.
- [104] GURNEY, C. und PEARSON, S.: The effect of the surrounding atmosphere on the delayed fracture of glass. Proc. phys. Soc. B **62** (1949) S. 469—476. [Ref. Glastechn. Ber. **25** (1952) S. 88.]
- [105] GUYE, Ch. E. und VASSILEFF, S.: Frottement intérieur des verres en fonction de la température. Arch. Sci. phys. et nat. Genf **37** (1914) S. 214ff.
- [109] v. HELMHOLTZ, H.: Die Lehre von den Tonempfindungen als physiologische Grundlage für die Theorie der Musik. 6. Aufl. Braunschweig: Vieweg 1913.
- [116] HOLZMÜLLER, W.: Thermisches und mechanisches Verhalten amorpher Festkörper als Folge molekularer Platzwechsel. Z. phys. Chem. **202** (1953) S. 440—459; **203** (1954) S. 163—180. [Ref. Glastechn. Ber. **28** (1955) S. 115 u. 405.]
- [118] HOUWINK, R.: Elastizität, Plastizität und Struktur der Materie. Dresden u. Leipzig: Steinkopf 1938 und 1957.
- [119] HÜTTIG, G. F. und STROTZER, E.: Die Verfolgung der Alterungsvorgänge innerhalb glasiger Körper durch magnetische Messungen. Z. anorg. allg. Chem. **236** (1938) S. 107—120. [Ref. Glastechn. Ber. **16** (1938) S. 337.]
- [124] ISARD, I. O. und DOUGLAS, R. W.: The relaxation of stress in fused silica. I. Experimental. J. Soc. Glass Technol. **34** (1955) S. 61—92. [Ref. Glastechn. Ber. **28** (1955) S. 392.]
- [125] ISARD, I. O. und DOUGLAS, R. W.: II. Theoretical. J. Soc. Glass Technol. **34** (1955) S. 93—98. [Ref. Glastechn. Ber. **28** (1955) S. 392.]
- [128] JENCKEL, E.: Das Transformationsintervall. Die Einfriertemperatur der glasigen Stoffe. Kolloid.-Z. **120** (1951) S. 160—174. [Ref. Glastechn. Ber. **25** (1952) S. 52.]
- [130] JENCKEL, E.: Zur Schwingungsdämpfung an Hochpolymeren. Kolloid.-Z. **136** (1954) S. 142—152.
- [134] JESSOP, H. T.: On Cornu's method of determining the elastic constants of glass. Phil. Mag. Ser. 6, **42** (1921) S. 551ff.
- [143] KIRBY, P. L.: Internal friction in glass. I. Theoretical aspects. J. Soc. Glass Technol. **37** (1953) S. 7—26. [Ref. auch der folgenden Teile: Glastechn. Ber. **29** (1956) S. 253.]
- [154] KORN, G. A.: A theory of low frequency sound absorption in solids with application to soda-silica-glasses. J. acoust. Soc. Amer. **21** (1949) S. 547ff.
- [162] LANDOLT-BÖRNSTEIN: Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik. Bd. IV, Teil 1, hrsg. von E. Schmidt. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1955.
- [169] LILLIE, H. R.: Stress release in glass; a phenomenon involving viscosity as a variable with time. J. Amer. ceram. Soc. **19** (1936) S. 45—54. [Ref. Glastechn. Ber. **14** (1936) S. 366.]
- [171] LILLIE, H. R.: Re-evaluation of glass viscosities at annealing and strain points. J. Amer. ceram. Soc. **37** (1954) S. 111—117.
- [183] MIGEOTTE, W. und VANDECAPELLE, H.: Note concernant quelques essais de relaxation sur des éprouvettes en verre présentant des états de stabilisation différents. Verr. et Réfract. **7** (1953) S. 275—279. [Ref. Glastechn. Ber. **28** (1955) S. 162.]
- [184] MIGEOTTE, P. und VANDECAPELLE, H.: Das Verhalten des Glases — Fließen und Relaxation. Glastechn. Ber. **27** (1954) S. 405—409.
- [186] MOREY, G. W.: The flow of glass at room temperatures. J. opt. Soc. Amer. **42** (1952) S. 856—857. [Ref. Glastechn. Ber. **27** (1954) S. 88.]
- [191] MURGATROYD, J. B. und SYKES, R. F.: The delayed elastic effect in silicate glasses at room temperature. J. Soc. Glass Technol. **31** (1947) S. 17—35. [Ref. Glastechn. Ber. **22** (1948/49) S. 431.]
- [197] PÄSLER, M.: Zur Theorie der thermischen Dämpfung in festen Körpern Z. Phys. **122** (1944) S. 357ff.
- [198] PÄSLER, M.: Über einen Zusammenhang der BENNEWITZ- und RÖTGERschen Theorie der inneren Reibung mit der von PÄSLER. Z. Phys. **124** (1944) S. 105—117.
- [199] PÄSLER, M.: Die Differentialgleichung für den zeitlichen Verlauf von thermisch gedämpften elastischen Schwingungen. Ann. Phys. (6) **4** (1948) S. 14—24.
- [203] PEYCHÈS, I.: Contribution à l'étude de la structure des états vitreux. Silic. ind. **15** (1950) S. 77—81, 96—102. [Ref. Glastechn. Ber. **24** (1951) S. 134.]
- [205] PEYCHÈS, I.: The viscous flow of glass at low temperatures. J. Soc. Glass Technol. **36** (1952) S. 164—168. [Ref. Glastechn. Ber. **27** (1954) S. 325.]
- [208] PRANDTL, L.: Ein Gedankenmodell zur kinetischen Theorie der festen Körper. Z. angew. Math. Mech. **8** (1928) S. 85ff.
- [209] PRESTON, F. W.: The mechanical properties of glass. J. appl. Phys. **13** (1942) S. 623—634. [Ref. Glastechn. Ber. **25** (1952) S. 58.]
- [220] RÖTGER, H.: Berechnung der Relaxationskonstanten aus Dehnungsversuchen an Na-Si-Gläsern nach Messungen von Taylor und Dear. Z. phys. Chem. B **48** (1940) S. 108—113. [Ref. Glastechn. Ber. **19** (1941) S. 363.]
- [222] RÖTGER, H.: Elastische Nachwirkung durch Wärmediffusion (Thermische Reibung) und Materiediffusion (eigentliche innere Reibung) bei periodischem und aperiodischem Vorgang. Glastechn. Ber. **19** (1941) S. 192—200.
- [223] RÖTGER, H.: Darstellung der Temperatur-Zeitabhängigkeit der Nachwirkungserscheinungen bei Gläsern und Berechnung des Temperaturkoeffizienten für den nachwirkungsfreien Elastizitätsmodul des „Glasgerüsts“. Silikattechn. **6** (1955) S. 326—331. [Ref. Glastechn. Ber. **29** (1956) S. 328.]
- [224] RÖTGER, H.: Bemerkungen zur Darstellung der Temperatur-Zeitabhängigkeit der Nachwirkungserscheinungen bei Gläsern. Silikattechn. **6** (1955) S. 517—519. [Ref. Glastechn. Ber. **30** (1957) S. 342.]
- [225] RÖTGER, H.: Vorausberechnung der Eispunktveränderungen bei Thermometern auf Grund von kurzfristigen Messungen der elastischen Nachwirkung an dünnen Stäben der Thermometergläser. Silikattechn. **7** (1956) S. 496—502. [Ref. Glastechn. Ber. **31** (1958) S. 30.]
- [241] SCHOTT, O.: Studium einiger physikalischen Eigenschaften von Gläsern und über ein neues wertvolles Glas für die Thermometrie. Z. Instr.-kde. **11** (1891) S. 330ff.
- [245] SCHUSTER, K.: Die schalltechnischen Eigenschaften des Glases. Glastechn. Ber. **18** (1940) S. 213—220.
- [246] SCHUSTER, K.: Einige neue Ergebnisse der Messung der inneren Dämpfung von Baugläsern. Glastechn. Ber. **19** (1941) S. 228—230.
- [251] SKUDRZYK, E.: Die Grundlagen der Akustik. Wien: Springer 1954.
- [255] SMEKAL, A.: Über die Ursache der Sprödigkeit von Gläsern. Glastechn. Ber. **27** (1954) S. 353. (Fa.)
- [257] SMEKAL, A.: Struktur der Gläser und Kunststoffe. Aus: Naturforsch. u. Medizin in Deutschland 1939—1946, T. **8**, 1 (1947) S. 84 bis 101.
- [258] SMEKAL, A.: Über die Existenzbedingungen von Glaszuständen. Aus: Zur Struktur und Materie der Festkörper. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1952, S. 223—271. [Ref. Glastechn. Ber. **26** (1953) S. 280.]
- [270] SOMMERFELD, A.: Partielle Differentialgleichungen der Physik. Wiesbaden: Dietrich 1947.
- [273] SPINNER, S.: Elastic moduli of glasses by a dynamic method. J. Amer. ceram. Soc. **37** (1954) S. 229—234.
- [279] STEVELS, J. M.: Netwerk i glas och andra polymerer. Glastechn. T. **9** (1954) S. 104. [Ref. Glastechn. Ber. **28** (1955) S. 314.]
- [289] TAMMANN, G. und KLEIN, R.: Die Temperaturabhängigkeit einiger elastischer Eigenschaften im Erweichungsintervall der Gläser. Z. anorg. allg. Chem. **192** (1930) S. 161—178. [Ref. Glastechn. Ber. **11** (1933) S. 342.]
- [299] TRENDELENBURG, F.: Einführung in die Akustik. 2. Aufl. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1950.
- [310] WANDERSLEB, E.: Über die anomale Änderung des longitudinalen Elastizitätsmoduls einiger Gläser mit der Temperatur und über den Einfluß gewisser Schwingungen auf den Elastizitätsmodul nach vorausgegangenen Erwärmungen. Ann. Phys. (4) **8** (1902) S. 367ff.
- [317] WEBER, R.: Über die chemische Zusammensetzung der Gläser und die dadurch bedingte Widerstandsfähigkeit derselben gegen atmosphärische Einflüsse. Wied. Ann. Phys. **6** (1879) S. 431ff.
- [318] WEBER, W.: Über die Elasticität der Seidenfäden. Ann. Phys. **34** (1835) S. 247ff.
- [319] WEIDMANN, G.: Über den Zusammenhang zwischen elastischer und thermischer Nachwirkung des Glases. Diss. Univ. Jena 1886. [Vgl. auch: Ann. Phys. NF **29** (1886) S. 214.]
- [334] WINKELMANN, A. und SCHOTT, O.: Über die Elastizität und über die Zug- und Druckfestigkeit verschiedener neuer Gläser in ihrer Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung. Wied. Ann. Phys. **51** (1894) S. 697ff.
- [339] ZENER, C.: Internal friction in solids. I: Theory of internal friction in reeds. Phys. Rev. [2] **52** (1937) S. 230—235.

- [340] ZENER, C.: II: General theory of thermoelastic internal friction. *Phys. Rev.* [2] **53** (1938) S. 90—99.
- [346] ZSCHIMMER, E.: Spannung großer Glaskörper durch das eigene Gewicht. *Z. Instr.-kde.* **33** (1913) S. 376ff.
- [347] ZSCHIMMER, E.: Spannung von Fernrohlinsen durch das Eigengewicht. *Umschau* 1914, S. 94ff.
- [350] DEEG, E.: Beobachtung neuer Erscheinungen im Temperaturverlauf der inneren Dämpfung einfacher Silikatgläser. *Naturwiss.* **44** (1957) S. 440.
- [351] FORRY, K. E.: Two peaks in the internal friction as a function of temperature in some soda silicate glasses. *J. Amer. ceram. Soc.* **40** (1957) S. 90—94.
- [352] HARTMANN, H.: Theorie der chemischen Bindung. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer 1954.
- [353] HOFFMANN, L. C. und STATTON, W. O.: Structure in vitreous silicates as shown by low-angle scattering of X-rays. *Nature* **176** (1955) S. 561—562.
- [354] HOFFMANN, L. C. und WEYL, W. A.: A survey of the effect of composition on the internal friction of glass. *Glass Ind.* **38** (1957) S. 81—85, 104, 105.
- [355] HÜCKEL, W.: Anorganische Strukturchemie. Stuttgart: Enke 1948.
- [356] JENCKEL, E. und HERWIG, H.-U.: Schwingungsdämpfung und Einfriertemperatur an Mischpolymerisaten, Polymerisatgemischen und Lösungen. *Kolloid.-Z.* **148** (1956) S. 57—66.
- [357] JOERCHER, D.: Beugungsmikroskopie polydispenser Systeme. *Z. Naturforsch.* **12a** (1957) S. 123—140; 200—212.
- [358] KRUTHOF, A. M. und ZIJLSTRA, A. L.: Les propriétés élastiques d'un certain type de verre et leurs influences sur le relâchement des tensions internes. *Verr. et Réfract.* **8** (1954), S. 3—15.
- [359] KITAIGORODSKI, I. I.: Technologie des Glases. (Dtsch. Bearb. J. WINKLER.) München: Oldenburg; Berlin: VEB Verl. Technik 1957.
- [360] KUHN, W.: Gestalt fadenförmiger Moleküle in Lösungen. *Kolloid.-Z.* **68** (1934) S. 2—15.
- [361] KUHN, W.: Gestalt und Eigenschaften fadenförmiger Moleküle in Lösungen (und im elastisch-festen Zustand). *Kolloid.-Z.* **76** (1936) S. 258—271 und *Angew. Chem.* **49** (1936) S. 858—862.
- [362] KUHN, W.: Die Bedeutung der Nebervalenzkräfte für die elastischen Eigenschaften hochmolekularer Stoffe. *Angew. Chem.* **51** (1938) S. 640—647.
- [363] LENGYEL, B. und BOKSAY, Z.: Über die elektrische Leitfähigkeit des Glases. *Z. physikal. Chem.* **203** (1954) S. 93—102; **204** (1955) S. 158 bis 164. [Ref. *Glastechn. Ber.* **29** (1956) S. 19.]
- [364] OBERLIES, F.: Über „Phasentrennung“ im Glas. *Naturwiss.* **43** (1956) S. 224. [Ref. *Glastechn. Ber.* **30** (1957) S. 396.] — Siehe auch: *Glastechn. Ber.* **29** (1956) S. 301.]
- [365] OBERLIES, F.: Inhomogenitäten in Quarzglas. *Naturwiss.* **44** (1957) S. 488—489.
- [366] PREBUS, A. F. und MICHENER, J. W.: Electron microscope investigation of glass. *Ind. Engng. Chem.* **46** (1954) S. 147—153. [Ref. *Glastechn. Ber.* **28** (1955) S. 162.]
- [367] PREUSS, H.: Integraltafeln zur Quantenchemie. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1956.
- [368] RÖTGER, H.: Über das elastische Relaxationsverhalten von einfachen und gemischten Alkalisilikaten und von Borax. *Glastechn. Ber.* **31** (1958), S. 54—60.
- [369] STEVELS, J. M.: Les propriétés optiques du verre en rapport avec sa structure. *Verr. et Réfract.* **2** (1948) S. 4—14. [Ref. *Glastechn. Ber.* **22** (1948/49) S. 429.]
- [370] STUART, H. A.: Die Physik der Hochpolymeren. 4. Bd.: Theorie und molekulare Deutung technologischer Eigenschaften von hochpolymeren Werkstoffen. 5. Kap.: The structure and mechanical properties of rubberlike materials (bearb. v. L. R. G. TRELOAR). Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1956.
- [371] VOGEL, W.: Über Modellsilikatgläser (Alkaliberylliumfluoridgläser). *Glastechn. Ber.* **30** (1957) S. 364. [Fachausschußprotokoll.]
- [372] VOGEL, W. und GERTH, K.: Über Modellsilikatgläser und ihre Konstitution. Die Glassysteme LiF-BeF<sub>2</sub>, NaF-BeF<sub>2</sub>, und RbF-BeF<sub>2</sub>. *Glastechn. Ber.* **31** (1958) S. 15—28.
- [373] WEYL, W. A.: The screening of cations as a basic principle of inorganic chemistry. Office of Naval Res. Technical Report No. 52 (The Pennsylvania State University.) July 1952.
- [374] WEYL, W. A.: Einige Gedanken über den Aufbau des Glases. *Glastechn. Ber.* **30** (1957) S. 269—282.
- [375] WÖHLISCH, E.: Statistisch-kinetische Theorie, Thermodynamik und biologische Bedeutung der kautschukartigen Elastizität. *Kolloid.-Z.* **89** (1939) S. 239—271. (30 669)

## Referate

### 1d. Analyse

DK 546.284:543.7

**Beitrag zur Silikatanalyse.** (Contribution aux analyses des silicates.) I. A. VOINOVITCH. — *Bull. Soc. Franç. Céram.* Nr. 33 (Suppl.), (1956), 69 S.

Das von der französischen keram. Ges. hrsg. Heftchen gibt eine gute Übersicht über die gebräuchlichsten Methoden der Silikatanalyse, wie sie in den versch. Ländern angewendet werden. Die Best. der einzelnen Silikatbestandteile wird beschrieben und auf Schwierigkeiten sowie notwendige Geräte und Hilfsmittel hingewiesen. Es werden phys.-chem. Methoden und die Verwendung organischer Reagenzien einbezogen und der spezielle Anwendungsbereich jeder Methode sowie ihr Zeitbedarf, die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit angegeben.

Von versch. Silikaten werden Analysenergebnisse nach den einzelnen Methoden vergleichbar gegenübergestellt, so daß es möglich ist, für den jeweiligen Fall entsprechende Verfahren herauszufinden. Während sich der Hauptteil mit der Silikat-Vollanalyse beschäftigt, behandelt ein Abschnitt die Direktbestimmung der Hauptbestandteile von Aluminosilikaten. E. SCHNEIDER. (29957/1d)

DK 546.77:545.2:543.05

**Trennung und Bestimmung von Mikrogrammengen Molybdän.** (Separation and determination of microgram amounts of molybdenum.) GLENN R. WATERBURY und CLARK E. BRICKER. — *Anal. Chem.* **29** (1957) Nr. 1, S. 129—135. (\*30705/1d/R)

DK 546.883:545.2:543.05

**Trennung und Bestimmung von Tantal.** (Separation and determination of tantalum.) GLENN R. WATERBURY

und CLARK E. BRICKER. — *Anal. Chem.* **29** (1957) Nr. 10, S. 1474—1479. (\*30704/1d/R)

DK 546.226:545.2

**Maßanalytische Sulfatbestimmung in Wässern.** R. GEYER und K. DOERFFEL. — *Z. anal. Chem.* **158** (1957) H. 6, S. 418—421.

Zur Vermeidung von Störungen werden Ca und andere Kationen in einem Ionenaustauscher der Na<sup>+</sup>-Form abgetrennt, das enthärtete Wasser auf 25 ml eingeeengt, mit der gleichen Menge Methanol, sowie 2 ml 25%iger Essigsäure und 0,2 ml 0,1%iger wäß. Alizarin-S-Lg. versetzt und mit 0,05 n BaCl<sub>2</sub>-Lg. bis zum Farbumschlag von Gelb nach Rosa titriert. Die BaCl<sub>2</sub>-Lg. wird in gleicher Weise gegen Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lg. mit ähnlichen Sulfatgehalten eingestellt. Zur Erzielung eines scharfen Indikatorumschlages soll das BaCl<sub>2</sub>-Volumen 15 ml nicht überschreiten. K. REHM. (\*30702/1d)

DK 546.19:545.2

**Maßanalytische Bestimmung von Arsen als Chino-linarsenmolybdät.** S. MEYER und O. G. KOCH. — *Z. anal. Chem.* **158** (1957) H. 6, S. 434—438. (\*30701/1d/R)

DK 546.16:545.215:546.623'161:549.461.12:549.454.2

**Azidimetrische Fluorbestimmung (nach Ionenaustausch. — Anwendung auf Aluminiumfluorid, Kryolith und Flußspat.** (Acidimetric determination of fluorine after ion exchange. — Application to aluminium fluoride, cryolite, and fluor spar.) HENRI SHEHYN. — *Anal. Chem.* **29** (1957) Nr. 10, S. 1412—1417.

Die Fluoride werden mit Karbonatquarzmehl bei tiefer Temp. aufgeschlossen, die Schmelze heiß mit Wasser zerlegt und filtriert. Bei Anwesenheit von Schwefel wird dieser mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zu Sulfat oxydiert. Durch Schütteln mit einem Kat-