

Schachtofen hingewiesen, welcher im Vortrage A. Wendlers: „Entwicklung und Ziele der maschinellen Weißhohlglas-Herstellung“ auf S. 462 (H. 8) dieses Jahrgangs der „Glastechn. Ber.“ kurz beschrieben wurde. Erwähnenswert

ist auch das Schmelzverfahren mit schrägem Einlege- und Schmelzherd nach R. L. Frink\*\*).

\*\* Brit. Pat. 291 883 (Glastechn. Ber., 6. Jg. 1928/29, S. 558).

### Aussprache zu dem Vortrag W. L. Bragg: „Bau der Silikate“<sup>1)</sup>.

Prof. W. E. S. Turner stattete dem Vortragenden den Dank der Deutschen und der Englischen Glastechnischen Gesellschaft für seine Ausführungen ab und erinnerte an den Vortrag des Vaters von Prof. Bragg über den Bau des Quarzes<sup>2)</sup>, den er dankenswerterweise vor einiger Zeit in London bei einer gemeinsamen Tagung der Soc. of Glass Technology und zweier anderen Gesellschaften gehalten hatte. Die genaue Erklärung des Glaszustandes sei so schwer, daß für alle ähnlichen Untersuchungen, wie die über kristalline Silikate, sehr großes Interesse vorhanden sei. Vermutlich würde den ersten Schritt die Vergewisserung bilden, daß eine Art Röntgenstrahlenstruktur vorliege; auch im Hinblick auf diesen Punkt sei die Untersuchung des Glases höchst mühevoll.

Natürlich könne man eine Anzahl Ähnlichkeiten zwischen dem Glas und den kristallinen Formen der Materie, wie den Metallen, aufzählen. Beispielsweise hätten Metalle wie Glas gewöhnlich im gespannten Zustande eine geringere Dichte als im entspannten (gekühlten). Man wisse jetzt auch, daß die Gläser, entsprechend dem Verhalten einiger Metalle, in einem gewissen Punkte während des Erhitzens oder Abkühlens Wärme absorbieren oder entbinden. — Ferner sei das Verhalten des Glases bei der thermischen Ausdehnung besonders interessant: Man habe entdeckt, daß gerade in dem Bereich, in welchem das Glas als starr angesehen wurde, in der Kurve der thermischen Ausdehnung Knicke auftreten. Anscheinend liege im Glase ein Feinbau vor, bei welchem durch Temperaturwechsel Änderungen hervorgerufen würden.

Es sei schon früher darauf hingewiesen worden, daß möglicherweise in den Gläsern Strukturtypen wie der Ketten- und der Schwamm-Bau vorliegen. Der letztere wurde deswegen vermutet, weil es in Sheffield möglich gewesen war, einem Glas mit hohem Borsäuregehalt alle Bestandteile außer der Kieselsäure zu entziehen; diese blieb als Skelett, welches die im Anfang vorhandene Gestalt des Glases zeigte, zurück.

Prof. Turner fragte zuletzt an, ob in den Kristallbauweisen, über die Prof. Bragg vorge-

tragen habe, die Natrium- oder Kalium-Ionen labilen Charakter besäßen, und zwar deswegen, weil in den Gläsern anscheinend die Alkalioxyde die am schwächsten gebundenen Bestandteile seien und man häufig viel mehr von ihnen als von den übrigen Glaskomponenten extrahieren könne.

Prof. Bragg erwiderte, im Hinblick auf die labilen Bestandteile könne man den Vorgang schildern, wonach bei den Mineralien das Silber an die Stelle des Natriums in das Gitter der Zeolithe eintreten, oder bei den künstlichen Permutiten, die zum Wasserenthärten dienen, das Natrium und das Calcium ausgetauscht werden können. Der Feinbau bestehe hier aus einem starren Skelett verketteter, tetraedrischer Sauerstoffgruppen um Silizium und Aluminium herum; es schließe Natrium- und Calcium-Ionen, Wassermoleküle und komplexere Gruppen ein. Die letzteren seien nur sehr lose mit dem Gerüst verbunden und könnten leicht gelöst werden; es gebe ferner offene Kanäle im Kristallgitter, welche sie bei ihrem Ein- oder Austritt benutzen könnten. Mutmaßlich müßten beide Umstände vorliegen, wenn ein Atom beweglich sein soll. In anderen Silikaten, wie z. B. NaFe(SiO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, sei das Natrium von Sauerstoffatomen umgeben und könne seinen Platz nicht wechseln; daher sei dieser Kristall sehr stabil.

Prof. E. Zschimmer fragte, ob der Vortragende es für möglich halte, daß die Gläser aus einem Gemisch von Kristallen (u. U. von molekularer Größe) bestehen.

Prof. Bragg führte aus, die Gläser zeigten bei den Röntgenstrahlenaufnahmen zerstreute Beugung, welche einen Hinweis auf Ähnlichkeiten mit dem Kristallbau gebe. Dies sei von mehreren Forschern beobachtet worden<sup>3)</sup>; kürzliche Untersuchungen Randalls<sup>4)</sup> in den Forschungslaboratorien der General Electric Co. zeigten bei einigen Gläsern Ringe (Halos), welche denen entsprechender kristalliner Stoffe gleichen, aber viel breiter und schlechter definiert sind. Man könne diese Befunde erklären durch die Annahme, daß die Gläser eine Neigung zu regelmäßiger Anordnung, die aber häufig in Zwischenräumen von etwa 10<sup>-7</sup> cm unterbrochen sei, besitzen.

<sup>3)</sup> Vgl. C. Gottfried: „Röntgenuntersuchungen an Flüssigkeiten und Gläsern“. Glastechn. Ber., 8. Jg. 1930, H. 7, S. 401—404, und die dort angegebene Literatur.

<sup>4)</sup> J. T. Randall, H. P. Rooksby und B. S. Cooper: „The structure of glasses“. J. Soc. Glass Techn., Bd. 14, Jg. 1930, Nr. 54, S. 219—229 (Ref. Glastechn. Ber., 8. Jg. 1930, H. 7, S. 420).

<sup>1)</sup> Der Vortrag wurde bei der 13. Glastechnischen Tagung (London 1930) gehalten und erschien in den Glastechn. Ber., 8. Jg. 1930, H. 8, S. 449—453, und im J. Soc. Glass Techn., Bd. 14, Jg. 1930, Nr. 55, S. 295—307. Durch eine Verzögerung der englischen Veröffentlichung kann die Uebersetzung der Aussprache erst jetzt erscheinen.

<sup>2)</sup> W. H. Bragg: The structure of quartz. J. Soc. Glass Techn., Bd. 9, Jg. 1925, S. 272—282. (Ref. Glastechn. Ber., 4. Jg. 1926—27, S. 146—148.)

Prof. Zschimmer fragte, ob die älteren Silikat-Analysen etwas falsch berechnet seien, weil die Zahl der Sauerstoffatome nicht richtig angenommen wurde, und ob man nicht wieder die Zusammensetzung der Silikatminerale in Oxydform ausdrücken sollte, da man jetzt die wichtige Rolle der Sauerstoffatome kenne.

Prof. Bragg hielt dies für richtig. Die Elementarkristallzelle eines Silikates enthalte Sauerstoff-, Silizium- und Metallatome. Die Me-

talle könnten sich gegenseitig, Aluminium das Silizium ersetzen, vorausgesetzt, daß Ionen gleicher Größe ausgetauscht werden und die Wertigkeiten im Gleichgewicht bleiben. Andererseits könne der Sauerstoff nicht aus der Zelle herausgenommen oder in sie eingeführt werden, ohne daß die regelmäßigen Sauerstoffgruppen zusammenbrechen. Daher sollten Analysen so ausgedrückt werden, daß die Zahl der Sauerstoffatome für die besondere, in Frage stehende Mineralspezies richtig sei. Die Silikatanalysen würden durch ein solches Verfahren sehr vereinfacht.

## Quecksilbergläser.

Von Dr. F. H. Zschacke.

(Glastechnisches Laboratorium der Technischen Hochschule, Berlin.)

(Eingegangen 12. September 1930.)

Bisher ist über die Verwendung des Quecksilbers als Glasoxyd oder Glasfarbstoff nur wenig bekannt geworden. Die einzige, mir zugängliche Literaturstelle befindet sich bei E. Zschimmer: „Die Theorie der Glasschmelzkunst“, I, S. 126, und „Die Glasindustrie in Jena“, II. Auflage 1922, S. 53, worin Zschimmer auf einen Brief von Abbe eingeht. In diesem Brief teilt Abbe mit, daß Schott mit Quecksilberoxyd in Verbindung mit Phosphorsäure eine glasartige Schmelze erhalten habe, die aber kein technisch brauchbares Glas ergab. Nach Privatmitteilungen von Herrn E. Gundelach hat auch Schott bei den Versuchen über für Röntgenstrahlen durchlässige und undurchlässige Gläser kein Quecksilber verwendet.

Quecksilber, sowie die meisten Quecksilberverbindungen sind zwar bei den Einschmelztemperaturen des technischen Glases äußerst flüchtig, obgleich Quecksilber zu den Schwermetallen gehört. Nun ähnelt aber auf der einen Seite das zweiwertige Quecksilber in seinen Verbindungen dem Cadmium und seinen Verbindungen, das besonders in sulfidischer oder selenidischer Bindung stark gelb bzw. rot gefärbte Gläser liefert; auf der anderen Seite erinnern die Quecksilberoxydulverbindungen an die entsprechend zusammengesetzten Kupferoxydul- und Silberverbindungen. Es erschien daher von einem gewissen Interesse, festzustellen, ob das Quecksilber, falls es überhaupt in das Glas eingeht, dem Glase eine Farbe verleihen kann, und wie die dem Glase mitgeteilten Farben sich beim Erhitzen erweisen. Infolge der an die Edelmetalle erinnernden Eigenschaft des Quecksilbers, beim Erhitzen verhältnismäßig leicht zerfallende Sauerstoffverbindungen zu bilden, war auch zu vermuten, daß unter bestimmten Umständen das Quecksilber, dem Silber und Gold entsprechend, in kolloider Form in das Glas eingehen und hier kolloide Färbungen erzeugen würde.

### Herstellung der Quecksilbergläser.

Als Grundschmelze wurde folgende Glaszusammensetzung verwendet:

70%  $\text{SiO}_2$ , 17%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 3%  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 10%  $\text{CaO}$ , entsprechend einer Gemengezusammensetzung von 70 Teilen Sand, 8 Teilen Borax, 27 Teilen Soda und 18 Teilen Kalk. Als Sand kam ein sehr reiner Sand von Frechen mit einem Eisengehalt von 0,0062% zur Verwendung; als Soda wurde Solvay-Soda (98—99%) mit einem Eisengehalt von 0,00047%, als Borax ein technisch reiner, kalzinierter Borax mit einem Eisengehalt von 0,00052% und als Kalk ein Kalkmehl der Marthahütte in Marktredwitz mit einem Eisengehalt von 0,065% verwendet. — Das Quecksilber wurde in Form von „Quecksilberkarbonat, chem. rein, E. de Haën“ (Merkurikarbonat) mit einem Quecksilbergehalt von 85,50% in das Gemenge eingeführt.

Geschmolzen wurden die Gläser in einem selbstgebauten Gas-Druckluft-Ofen, in dem Häfen mit einem Fassungsvermögen von 200 bis 300 g Glas Platz fanden. Die Häfen wurden aus gebranntem Osmose-Ton der Vereinigten Großalmeroder Thonwerke und aus Rohton der Tonzeche Langenberg nach dem Gießverfahren selbst hergestellt. — Die Schmelztemperatur lag zwischen 1320 und 1400°, die Schmelzzeit bei zweimaligem Einlegen zwischen 1½ und 2 Stunden.

Nach beendeter Schmelze wurde ein Teil der Glasmasse „langsam gekühlt“, d. h. in eine eiserne, mit Paraffinöl geschmierte Form gegossen und dann in einen rotglühenden, rd. 800 bis 900° heißen Muffelofen überführt, in dem sie langsam abkühlte. Ein kleinerer Teil wurde „schnell gekühlt“, d. h. auf eine Eisenplatte ausgegossen und dann in einem Pulver aus gemahlenden Kieselgursteinen, um ein Zerspringen zu vermeiden, abgekühlt. — Die Temperaturmessungen geschahen mit einem Teilstrahlungs-pyrometer nach Holborn-Kurlbaum von Siemens & Halske und mit einem Pyrradio (Gesamtstrahlungs-pyrometer) von Hartmann & Braun.