

1. Die Substanz enthält einen hohen Prozentsatz von Kationen in Tetraeder- oder Dreieck-Konfigurationen.
2. Diese Tetraeder oder Dreiecke haben nur gemeinsame Ecken, keine gemeinsamen Kanten oder Flächen.
3. Einige der Sauerstoffatome sind nur an zwei solche Kationen gebunden.

Diese Bedingungen sagen in der Tat nur, daß ein Oxydglas erhebliche Mengen von glasbildenden Kationen, bzw. von Kationen, welche die ersteren isomorph ersetzen können, enthalten muß. Außer den früher angegebenen Kationen kommt demnach auch das Al^{+3} dazu, das Si^{+4} vertreten kann.

Die chemische Zusammensetzung der Gläser können wir durch Summenformeln $A_m B_n O$ angeben. Als Atome B bezeichnen wir die früher genannten glasbildenden Kationen, während alle anderen Kationen unter A zusammengefaßt sind. Die Sauerstoffatome zusammen mit den Atomen B bilden das eigentliche Glasnetzwerk; die Atome A sind in den Zwischenräumen eingelagert.

Es wäre nun zu erwarten, daß die Gläser besonders beständig gegen Entglasung sind, wenn das eigentliche Netzwerk dreidimensionale Ausdehnung besitzt. n in unserer Formel muß also für gute Gläser um etwa 0,4 liegen. Das ist tatsächlich der Fall.

Bezüglich der Kationen A muß gefordert werden, daß ihre Einführung in das Netzwerk keine Energiezunahme verursacht. Demnach müssen die Kationen A groß sein und kleine Ladungen besitzen (denn sonst entstehen große positive Potentiale durch die Abstoßung zwischen Kationen A und B); das heißt, die Kationen sind beispielsweise: K^+ , Na^+ , Ca^{+2} , Sr^{+2} , Ba^{+2} , Pb^{+2} usw.

Die Alkali-Ionen, besonders das Natriumion, können sehr leicht durch das Netzwerk wandern. So zum Beispiel sind Natrium und in geringerem Maße Kalium die Elektrizitätsträger bei der Elektrolyse.

Auch viele andere Eigenschaften der Gläser können aus unseren Vorstellungen richtig abgeleitet werden.

Der sogenannte metamikte Zustand einiger Minerale ist für die Mineralogen von großem Interesse. Bemerkenswert ist, daß alle metamikten Minerale glasbildende Oxyde enthalten. Ich glaube, daß die Betrachtungen der vorliegenden Arbeit ein tieferes Verständnis des metamikten Zustandes ermöglichen.

5. Zusammenfassung.

Die mechanischen Eigenschaften der Gläser sind über große Temperaturbereiche mit denen der Kristalle vergleichbar. Wir müssen deshalb die folgenden Annahmen machen: 1. Die Atome in den Gläsern oszillieren um feste Gleichgewichtspositionen. 2. Die interatomaren Kräfte sind im Kristall und Glas dieselben. 3. Die Atome bilden ausgedehnte dreidimensionale Netzwerke ohne Symmetrie oder Periodizität.

Die charakteristischen Eigenschaften der Gläser lassen sich durch die obigen Voraussetzungen erklären.

Für ein bestandfähiges Glas muß gefordert werden, daß die potentielle Energie mit der des entsprechenden Kristallgitters vergleichbar ist. Aus dieser Forderung lassen sich für die Oxyde, $A_m O_n$, die Vorbedingungen der Glasbildung ableiten. Nur eine beschränkte Anzahl der Oxyde genügen diesen Bedingungen. Diese Oxyde sind: B_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 , P_2O_5 , As_2O_5 , wahrscheinlich auch P_2O_3 , As_2O_3 , Sb_2O_3 , V_2O_5 , Sb_2O_5 und möglicherweise Nb_2O_5 und Ta_2O_5 .

Aehnliche Ueberlegungen können für die Fluoride ausgeführt werden. Es ergibt sich, daß BeF_2 das einzige glasbildende Fluorid ist.

Für die allgemeinen Sauerstoffgläser sind die Verhältnisse komplizierter. Die chemische Zusammensetzung kann mit einer Summenformel $A_m B_n O$ angegeben werden. B bedeutet hier Kationen, deren Oxyde an sich Glasbildner sind, beziehungsweise andere Kationen, die die ersteren isomorph vertreten können. Alle anderen Kationen sind unter A zusammengefaßt.

Für ein gutes Glas ergibt sich, daß n um 0,3–0,5 liegen muß, was auch tatsächlich der Fall ist. Aus Energiebetrachtungen kann abgeleitet werden, daß die Kationen A groß sind und daß sie kleine Ladungen besitzen. Als Kationen A können demnach nur Ionen wie Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ca^{+2} , Sr^{+2} , Ba^{+2} , Pb^{+2} usw. in Betracht kommen.

Das eigentliche Glasnetzwerk wird von den Sauerstoffionen und den Ionen B gebildet. In den Zwischenräumen sind die Ionen A eingelagert. Die Elektrolyse der Gläser läßt sich dadurch in einfacher Weise erklären. Das kleine, einwertige Natriumion wandert sehr leicht durch das Netzwerk und ist demnach in erster Reihe der Elektrizitätsträger. In kleinerem Maße wird dasselbe für K^+ der Fall sein. (6790)

DK 541.133.1 : 546.57 : 666.11

Ueber die Temperaturabhängigkeit der Silber-Einwanderung in Gläser.

Von Martin Richter in Halle (Saale).

(Aus dem Institut für theoretische Physik der Universität Halle.)

(Eingegangen 15. Dezember 1932.)

Untersuchung der Silber-Einwanderung aus reinen Silberhalogenid-Schmelzen in Gläser verschiedener Zusammensetzung im Temperaturbereich von 270° bis 610° C. — Abhängigkeit der Gleichgewichte Glas-Salzschnmelze vom Anion des Silbersalzes. — Temperaturgesetz der Silber-Einwanderung für den spröden und den viskosen Glaszustand.

1. Einleitung.

Das elektrische Leitungsvermögen der Gläser sowie die Ersetzbarkeit ihrer Alkaliionen durch Silberionen gehören zu jenen Erscheinungen, an denen unsere Vorstellungen über Ionenleitung und Diffusion in festen Stoffen entwickelt wor-

den sind (1)†). Merkwürdigerweise ist die Temperaturabhängigkeit der Silber-Einwanderung in Glas seither nur in einem engen Temperaturbereich des spröden Glaszustandes näher ver-

†) Die Zahlen in () verweisen auf die Schrifttumsübersicht am Schluß dieser Abhandlung.

Tafel 1. Eigenschaften der benutzten optischen Glassorten.

Glasart	Zusammensetzung		Schmelznummer	Vorbehandlung	Kohäsionspunkt (°C)	Knickpunkt bei Ag-Einwanderung (°C)	Ag-Eindringtiefen
	über 10 %	unter 10 %					
BaLK 3	SiO ₂ , Na ₂ O	B ₂ O ₃ , K ₂ O, ZnO, BaO, As ₂ O ₃	22837 7093	Hüttenkühlung Feinkühlung	538	510	Tafel 5 Bild 3
BK 7	SiO ₂	B ₂ O ₃ , K ₂ O, Na ₂ O, BaO, As ₂ O ₃	21751 22771 22852	Hüttenkühlung Feinkühlung	583	528	Bild 4
F 2	SiO ₂ , PbO	Na ₂ O, K ₂ O, As ₂ O ₃	22171	Hüttenkühlung	482	483	Bild 4
F 3			21966	Hüttenkühlung	489	483	
KzF 2	SiO ₂ , B ₂ O ₃ , Sb ₂ O ₃	Na ₂ O, K ₂ O, Al ₂ O ₃ , As ₂ O ₃	20901 4859	Hüttenkühlung Feinkühlung	499	—	unmeßbar klein

folgt worden (2). Vom elektrolytischen Leitungsvermögen der Gläser weiß man, daß beim Uebergang vom spröden zum viskosen Glaszustand eine charakteristische Aenderung des Temperaturkoeffizienten der unipolaren (3) Ionenleitung stattfindet (4). Im folgenden wird die Temperaturabhängigkeit der Silber-Einwanderung in Gläser verschiedener Zusammensetzung über ein ausgedehnteres, auch den Transformationspunkt umfassendes Temperaturintervall verfolgt und gezeigt, daß auch hier eine deutliche Verschiedenheit zwischen sprödem und viskosem Glaszustand in Erscheinung tritt.

2. Versuchsmaterial und Versuchsausführung.

Untersucht wurden Platten eines Thüringer Glases von der Dicke 1,65 mm und unbekannter Zusammensetzung. Der Freundlichkeit von Herrn Dr. E. Berger vom Jenaer Glaswerk Schott und Gen. verdanken wir ferner eine Anzahl 1,1 mm starker, planparallel geschliffener optischer Gläser, deren Daten in Tafel 1 zusammengestellt sind.

Die Versuchsplättchen waren etwa von der Größe 16×6 mm²; sie wurden in den bereits vorgeheizten Ofen eingebracht und schwammen auf der in einem Tiegel befindlichen Salzschnmelze, so daß die Silber-Einwanderung nur von einer Seite stattfand*). — Die Temperatur wurde mittels eines bis zum Spiegel der Schmelze herabreichenden Thermometers mit Zehntelgradteilung abgelesen, oberhalb 500° C mittels eines Platin-Platinrhodium-Thermoelements bestimmt. Die Heizung der elektrischen Oefen mußte mittels des städtischen Wechselstromnetzes erfolgen, wobei die Netzschwankungen nach Möglichkeit durch Regulierung von Hand ausgeglichen wurden. Kurzperiodische Temperaturänderungen von ± 1,5° C konnten dabei leider nicht vermieden werden, dürften aber auf die Ergebnisse der stets 20 Stunden dauernden Einwanderungsversuche ohne wesentlichen Einfluß sein, nachdem die mikroskopische

*) Bei Temperaturen um 600° C trat am Thüringer Glas auch von der Seite des Dampftraumes her eine Silber-Einwanderung auf, die im reflektierten Lichte durch eine blaugrüne Färbung kenntlich war.

Bestimmung der Eindringtiefen des Silbers für gleiche Mitteltemperaturen innerhalb der Fehlergrenzen der Messung reproduzierbar blieb.

Nach Beendigung eines Versuches wurden die Plättchen sogleich auf Zimmertemperatur gebracht und an einer Anzahl von Stellen die Dicke der durch das Silber gefärbten Glasschicht bestimmt. Die Farbgränze war bei den am meisten reduzierend wirkende Bestandteile enthaltenden Gläsern am schärfsten ausgeprägt; innerhalb der Meßfehler waren am gleichen Plättchen keinerlei örtlich verschiedene Eindringtiefen feststellbar. Während die ungefärbten Gläser optisch leer waren, zeigte die gelb gefärbte, silberhaltige Schicht stets den bekannten starken Tyndallkegel. Absorptionsspektren der kolloidalen Färbung wurden lichtelektrisch-photometrisch ausgemessen; sie zeigen ein Absorptionsmaximum bei etwa 440 m μ (Bild 1), das keine „Erregungs“eigenschaften aufweist, wie sie für Absorptionsbanden atomdisperser Farbzentren von Kristallen charakteristisch sind (5).

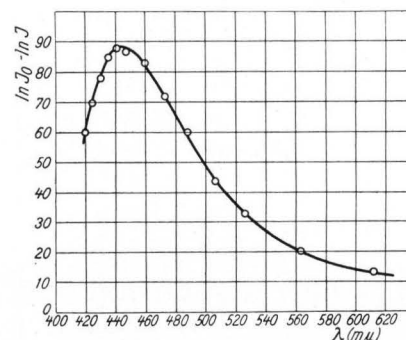


Bild 1.
Absorptionsspektrum eines kolloidal gefärbten Silberglases.

Nach Bestimmung der Dicke der Farbschicht wurden alle Versuchsplättchen in der nichtleuchtenden Flamme eines Bunsenbrenners für eine halbe Minute getempert, worauf in zahlreichen Fällen eine Zunahme der „Eindringtiefe“ gemessen werden konnte, die bei Verlängerung des Temperns unverändert blieb. Offenbar sind den beiden „Eindringtiefen“ bestimmte verschiedene Silberkonzentrationen zuzuordnen, wobei der größeren „Eindringtiefe“ stets die gleiche, der kleineren eine höchstens in erster Annähe-

rung†) temperaturunabhängige Silberkonzentration der betreffenden Glassorte entspricht.

3. Einfluß verschiedener Silberhalogenid-Schmelzen.

Wegen der frühzeitigen Zersetzung des bei den älteren Versuchen angewendeten Silbernitrats wurden Silberhalogenid-Schmelzen benutzt. Bei allen untersuchten Gläsern wurden Verschiedenheiten der Eindringtiefen bei verschiedenen Salzschnmelzen festgestellt, wie aus Tafel 2 zu entnehmen ist.

Tafel 2. Silber-Eindringtiefen bei Einwanderung aus verschiedenen Silberhalogenid-Schmelzen.
Versuchsdauer 20 Stunden.

Art der Schmelze	Schmelzpunkt (°C)	Versuchstemperatur 580 °C, Eindringtiefe (in mm) bei Glas		Versuchstemperatur 501 °C, Eindringtiefe (in mm) bei		Farbton
		BaLK 3 FK	BaLK 3 HK	Thüring. Glas	Glas F 2	
AgCl	455	0,735	0,670	0,270	0,145	gelbbraun
AgBr	422	0,510	0,475	0,190	0,110	gelbbraun
AgJ	552	0,12	0,07	—	—	bernstein-gelb
AgCl + AgJ ¹⁾	211	0,430	0,380	0,155	0,100	gelbbraun

¹⁾ 43 Mol-% AgCl + 57 Mol-% AgJ (eutektische Mischung).

Da die Schmelzen jedenfalls als vollkommen dissoziiert anzusehen sind (6), muß man annehmen, daß die eingewanderte Silbermenge durch verschieden weitgehende Annäherung an ein für jede Schmelze charakteristisches Gleichgewicht zwischen Glas, Silbersalz und Natriumsalz bestimmt, bzw. begrenzt wird (7). Um dies nachzuweisen, wurden in der gleichen Schmelze mehrere aufeinanderfolgende, jedesmal 20 stündige Einwanderungsversuche bei 500° C angestellt und die Gewichtszunahme der benutzten Plättchen des Thüringer Glases bestimmt.

Tafel 3.

Silber-Einwanderung aus einer nicht erneuerten Chlorsilber-Schmelze bei 500° C in Plättchen eines Thüringer Glases.

Dauer jedes Einzelversuches = 20 Stunden.

Diffusionsfläche (cm ²)	Gewichtszunahme der Glasplättchen (g)	Ein-gewanderte Silber-Menge (g/cm ²)	Natriumgehalt der Schmelze ¹⁾ (g)
4,35	0,0145	0,0042	0,0039
1,67	0,0088	0,0024	0,0063
5,05	0,0069	0,0017	0,0082
5,63	0,0063	0,0014	0,0099
5,53	0,0057	0,0013	0,0114

¹⁾ Durch Auswanderung in die Schmelze entstanden und berechnet für das Ende jedes 20stündigen Einzelversuches.

Die Tafel 3 enthält außer den Versuchsdaten die daraus abgeleitete, je Flächeneinheit einge-

†) Bei den geprüften Glasarten ist dies tatsächlich nur für die Flint-Gläser F 2 und F 3 (Bild 4) erfüllt; die übrigen Glassorten zeigen an der primären Farb-grenze (d. i. ohne Temperung) deutlich temperatur-abhängige Silberkonzentrationen.

wanderte Silbermenge, sowie die ebenfalls rechnerisch ermittelte Gesamtmenge des bei äquivalentem Ionenaustausch in die Chlorsilber-Schmelze ausgewanderten Natriums. Man erkennt, daß die während 20 Stunden vom geschmolzenen Chlorsilber abgegebene Silbermenge je cm² Glasoberfläche mit zunehmendem Natrium- (bzw. NaCl-) Gehalt der Schmelze ziemlich rasch abnimmt, wie das für ein stark auf der Seite der Schmelze gelegenes Gleichgewicht zwischen AgCl, NaCl und dem Glase zu erwarten ist. Die starke Abnahme der Eindringtiefen des Silbers in der Reihenfolge der Schmelzen AgCl, AgBr, AgJ (Tafel 2) bedeutet daraufhin, daß sich dieses Gleichgewicht mit zunehmender Größe des Anions noch mehr nach der Seite der Schmelze verschiebt.

Zur Verwirklichung unveränderlicher Versuchsbedingungen wurden sämtliche nachfolgenden Versuche jedesmal mit der gleichen Menge (3 g) einer frischen Schmelze in einem neuen Tiegel mit gleicher Versuchsdauer (20 Stunden) angestellt. Es wurden unglasierte Porzellantiegel der Staatlichen Porzellanmanufaktur in Berlin benutzt. Die angewandten Silbersalze waren reinste Analysenpräparate von De Haën. Um einen möglichst großen Temperaturbereich zur Verfügung zu haben und möglichst große Eindringtiefen zu erzielen, wurde die eutektische Mischung 43 Mol-% AgCl + 57 Mol-% AgJ oberhalb des bei 211° C gelegenen Schmelzpunktes bis 610° C benutzt, wodurch die Silber-Einwanderung für alle Gläser außer im spröden auch im (stabil-) viskosen Zustandsgebiet zugänglich war.

Da die Lage des Gleichgewichtes zwischen Glas, Silbersalz und Natriumsalz naturgemäß von der Temperatur abhängt, wird sie neben der Temperaturveränderlichkeit des Diffusionskoeffizienten der Silberionen im Glase auf den Temperaturgang der Silber-Eindringtiefen Einfluß nehmen. In der vorliegenden Arbeit wurde eine Trennung dieser beiden Ursachen für die Temperaturabhängigkeit der gemessenen Eindringtiefen nicht angestrebt.

4. Temperaturgesetz der Silber-Eindringtiefen.

Zwischen 270° und etwa 450° C zeigten die Gläser erst nach dem Tempern eine Färbung, die einen oberflächlichen Silberspiegel lieferte; die Messung von Eindringtiefen war hier nicht möglich oder noch mit einer zu großen Unsicherheit belastet. Die Kurz-Flintgläser KzF 2 (Tafel 1) wiesen dieses Verhalten sogar bis über 580° C auf, so daß von ihnen keine meßbaren Eindringtiefen vorliegen. Für die übrigen untersuchten Glasarten ist der Temperaturgang der gemessenen Eindringtiefen in den Tafeln 4 und 5, sowie den Bildern 2 bis 4 wiedergegeben.

Wie aus den Bildern zu ersehen ist, besteht zwischen dem Logarithmus der Eindringtiefe d und der reziproken absoluten Temperatur $\frac{1}{T}$

Tafel 4. Silber-Eindringtiefen des Thüringer Glases.

Temperatur (°C)	reziproke absolute Temperatur mal 10 ³	Eindringtiefen d (in mm)	
		normale d	verkürzte d'
446	1,391	0,020	—
455	1,374	0,027	—
458	1,368	0,031	—
466	1,353	0,042	—
472	1,342	0,055	0,015
477	1,333	0,066	0,027
483	1,322	0,095	0,050
492	1,307	0,125	—
500	1,294	0,145	0,094
509	1,280	0,168	—
520	1,261	0,210	—
524	1,255	0,250	0,160
534	1,237	0,300	—
540	1,230	0,325	—
542	1,227	0,320	—
544	1,224	0,355	—
570	1,186	0,550	0,400
597	1,149	0,900	—

Tafel 5. Silber-Eindringtiefen von hütten- und feingekühltem Barit-Leicht-Kronglas BaLK 3.

Temperatur (°C)	reziproke absolute Temperatur mal 10 ³	Eindringtiefen d (in mm)			
		nach Beendigung des Versuches		nach dem Tempern	
		d'HK	d'FK	d _{HK}	d _{FK}
458	1,368	—	—	0,025	0,036
466	1,353	—	—	0,036	0,047
468	1,350	—	0,018	0,040	0,050
478	1,334	0,022	0,034	0,054	0,068
483	1,323	0,034	0,058	0,062	0,082
486	1,318	0,045	0,070	0,070	0,090
490	1,311	0,062	0,085	0,085	0,100
493	1,305	0,075	0,095	0,090	0,115
498	1,297	0,095	0,115	0,105	0,135
505	1,286	0,115	0,140	0,135	0,160
512	1,274	0,158	0,190	0,158	0,190
522	1,258	0,180	0,215	0,180	0,215
540	1,230	0,230	0,265	0,230	0,265
548	1,218	0,260	0,300	0,260	0,300
568	1,189	0,330	0,360	0,330	0,360
580	1,172	0,385	0,420	0,385	0,420

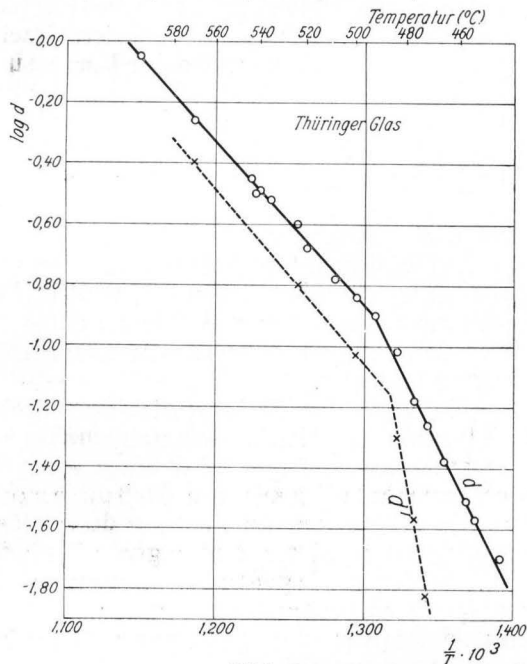


Bild 2.

Temperaturabhängigkeit der Silber-Eindringtiefe in Thüringer Glas.

Obere Kurve: normale Eindringtiefen.
Untere Kurve: verkürzte Eindringtiefen.

ein streng linearer Zusammenhang

$$\log d = C - B/T \quad \text{bzw.} \quad d = A \cdot e^{-B/T} \quad (1)$$

Das gesamte Temperaturintervall enthält für jedes Glas zwei derartige Geradenstücke, die in einem mehr oder minder gut definierten Knickpunkt zusammenstoßen. Die Temperatur dieses Knickpunktes beträgt für das Thüringer Glas etwa 492° C — in guter Uebereinstimmung mit dem aus Leitfähigkeitsmessungen entnommenen „elektrischen“ Knickpunkt von Thüringer Gläsern anderer Beobachter (8) —; für die übrigen Gläser sind diese Temperaturen in Tafel 1 mitgeteilt. Es liegt nahe, sie mit dem Bestehen eines Transformationspunktes in Verbindung zu bringen, zu-

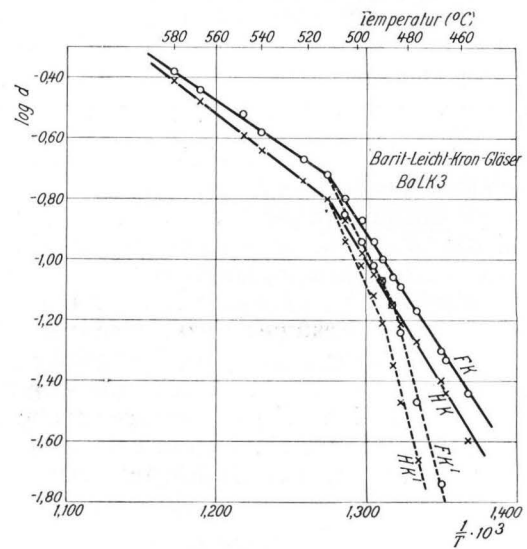


Bild 3. Temperaturgang der Silber-Eindringtiefen in fein- bzw. hüttengekühlte Barit-Leicht-Kronglaser.

Die durch nachträgliches Tempern erhaltenen vergrößerten Eindringtiefen sind durch die ausgezogenen Kurven gekennzeichnet.

mal sie im allgemeinen unterhalb der in Tafel 1 als „Kohäsionspunkt“ angegebenen Temperatur liegen, bei der innerhalb 30 Minuten ein Ankleben aufeinandergelegter polierter Glasstücke der betreffenden Glasart erfolgt, so daß hier sicher bereits der viskose Glaszustand vorliegt. Eine gesonderte Bestimmung der Transformationspunkte nach einem der üblichen Verfahren wurde nicht ausgeführt.

Offenbar ist aus der verschiedenen Neigung der Geradenstücke oberhalb und unterhalb des Knickpunktes ein unterschiedliches Verhalten der Gläser gegen Silbereinwanderung im viskosen und im spröden Zustande abzuleiten. Im Gegensatz zu dem analogen Verhalten des elektrolytischen Leitungsvermögens (9) ist jedoch die Neigung der Gerade [die Größe „B“ in Gleichung (1)] für das vis-

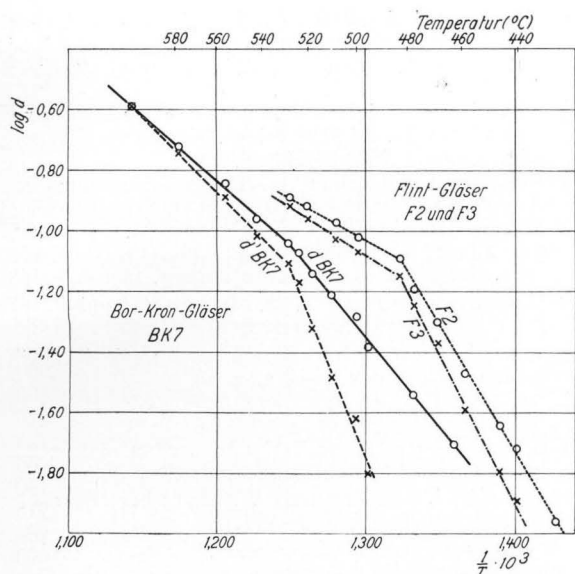


Bild 4. Temperaturabhängigkeit der Silber-Eindringtiefen in Flint- und Bor-Kron-Gläser.

kose Glas kleiner als für den spröden Zustand. Diese Verschiedenheit könnte auf die Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichtes zwischen Glas, Silbersalz und Natriumsalz zurückgeführt werden, sowie mit dem Mechanismus der Ausscheidung der Farbteilchen zusammenhängen, selbst wenn eine genäherte Gleichsetzung der Beweglichkeiten von Natrium- und Silber-Ionen im Glase nicht statthaft wäre.

5. Einfluß der Glas-Zusammensetzung.

An dem untersuchten Thüringer Glas (Tafel 4, Bild 2) ist bemerkenswert, daß bei einzelnen Temperaturen zwei verschiedene Eindringtiefen d und d' ($< d$) auftraten; kurzdauerndes Tempern ließ d unverändert, während die Plättchen mit d' nunmehr gleichfalls die Eindringtiefen d ergaben.

Bei den Barit-Leicht-Krongläsern BaLK 3 (Tafel 5, Bild 3) liegen die ursprünglichen Eindringtiefen d' auf doppelt geknickten Geradenzügen*); das Tempern liefert nur unterhalb des endgültigen Knickpunktes Veränderungen, wobei nunmehr alle Eindringtiefen d auf einheitlichen Geradenzügen gelegen sind. Besonders auffällig ist, daß hüttengekühltes (HK.) und feingekühltes (FK.) Glas hier auch oberhalb des Knickpunktes verschiedene Eindringtiefen aufweisen, während die elektrischen Leitungsvermögen ursprünglich gespannter und entspannter Gläser oberhalb des „elektrischen“ Knickpunktes zusammenfallen (10). Entweder stimmen also die beiden Gläser hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung doch nicht völlig überein, oder die Feinkühlung hat hier neben einer weitergehenden Entspannung noch andere Veränderungen bewirkt, welche die größeren

*) Vgl. ein ähnliches Verhalten der von Schönborn (a. a. O.) untersuchten Temperaturabhängigkeit des elektrischen Leitungsvermögens verschiedener Gläser.

Eindringtiefen zu erklären vermögen — etwa eine stärkere Begünstigung der Bildung von Kristallisationskeimen.

Bei den Bor-Krongläsern BK 7 (Bild 4) besteht demgegenüber kein Unterschied zwischen fein- und hüttengekühlten Proben, dagegen ist eine Vergrößerung der „Eindringtiefen“ durch nachträglich kurzdauerndes Tempern hier auch oberhalb des Knickpunktes gefunden worden.

Die Flint-Gläser F 2 und F 3 (Bild 4) zeigten besonders scharf begrenzte Farbzonen; nachträgliches Tempern läßt die Eindringtiefen hier auch im spröden Zustandsgebiet unverändert.

Eine eindeutige Reihung der untersuchten Glassorten in bezug auf die Größe der Silber-Eindringtiefen bei gleichen Temperaturen ist nur oberhalb der Knickpunkte möglich, z. B. bei 530° C. Ordnet man die Gläser nach zunehmender Neigung der logarithmischen Geraden, so ergeben sich für den viskosen und den spröden Zustandsbereich verschiedene Aufeinanderfolgen. Keine dieser Reihungen stimmt mit der Anordnung der Gläser nach zunehmendem Natriumgehalt überein; sowohl die Diffusionskoeffizienten der Silberionen wie die Lage der Gleichgewichte zwischen Glas und Schmelze werden demnach durch die übrigen Glasbestandteile wesentlich mitbestimmt.

Das ursprüngliche Ergebnis der Einwanderung des Silbers entspricht zweifellos der Bildung eines farblosen Silbersilikates. Die Annahme, daß ein derartiges Silikat in einem Thüringer Glas aus rein thermischen Gründen etwa oberhalb 230° C zerfallen müsse und hierbei die kolloidale Gelbfärbung ergibt (11), wird jedoch durch unsere Erfahrungen an fast allen untersuchten Gläsern widerlegt: selbst bei 570° C ist in Thüringer Glas und Bor-Kron BK 7 durch nachträgliches Tempern noch farbloses Silbersilikat nachgewiesen. Das selbsttätige Auftreten der Gelbfärbung ist vielmehr eine Frage der jeweiligen Silberkonzentration und dürfte mit der im Glase vorhandenen Menge von Reduktionsmitteln zusammenhängen, wie bereits Zsigmondy hervorgehoben hat (12). Dies findet durch unsere Versuche insofern eine Bestätigung, als gerade bei den an Reduktionsmitteln reichsten Flint-Gläsern bei meßbaren Eindringtiefen kein farbloses Silbersilikat nachweisbar war.

6. Zusammenfassung.

Es wird die Temperaturabhängigkeit der Silber-Einwanderung aus reinen Silberhalogenid-Schmelzen in Gläser verschiedener Zusammensetzung im Temperaturbereich von 270° bis 610° C untersucht. Die Schmelzen bilden mit den Gläsern Gleichgewichte, die mit zunehmender Größe des Anions für das Silber immer stärker auf der Seite der Schmelze liegen. Die bei unveränderlichen Versuchsbedingungen angestellten Einwanderungsversuche geben für den spröden wie für den viskosen Glaszustand je einen

linearen Zusammenhang zwischen dem Logarithmus der Eindringtiefe der Färbungszone und der reziproken absoluten Temperatur.

Die Arbeit wurde von Herrn Professor A. Smekal angeregt und im Institut für theoretische Physik der Universität Halle ausgeführt. Herrn Professor Smekal bin ich für stete Förderung zu Dank verpflichtet.

Schrifttumsübersicht.

- (1) E. Warburg, Wiedemanns Ann., **21** (1884), S. 622; Ann. d. Phys., **40** (1913), S. 327; A. Güntherschulze, Ann. d. Phys., **40** (1913), S. 335.
- (2) C. A. Kraus und E. H. Darby, J. Amer. chem. Soc., **44** (1922), S. 2783/97. (Ref. Glastechn. Ber., **2** (1924/25), S. 85.)
- (3) E. Warburg, Wiedemanns Ann., **21** (1884), S. 622; R. Schwarz und J. Halberstadt, Z. anorg. allg. Chem., **203** (1932), S. 365—372. (Ref. Glastechn. Ber., **11** (1933), H. 1, S. 34.) — Eine neuere Arbeit der letzteren wird im vorliegenden Hefte, S. 140, referiert.
- (4) H. Schönborn, Z. f. Physik, **22** (1924), S. 305 bis 316 (Ref. Glastechn. Ber., **3** (1925/26), S. 96); M. Fulda, Diss. Greifswald 1927, Sprechsaal Keramik usw., **60** (1927), Nr. 42/46. (Ref. Glas-

techn. Ber., **6** (1928/29), S. 203.) — Vgl. auch A. Smekal, Glastechn. Ber., **7** (1929/30), S. 265.

- (5) Vgl. etwa Z. Gyulai, Z. f. Physik, **33** (1925), S. 251; **39** (1926), S. 636.
- (6) Vgl. die Leitfähigkeitsmessungen an geschmolzenen Salzen von W. Biltz und W. Klemm, Z. anorg. allg. Chem., **152** (1926), S. 267.
- (7) Siehe auch die seither erschienene Mitteilung von A. Güntherschulze und O. Mohr, Z. f. techn. Phys., **13** (1932), S. 355, ferner A. Güntherschulze, Z. Elektrochem., **19** (1913), S. 122. (Ref. der ersten Arbeit im vorlieg. Hefte, S. 140.)
- (8) H. Schönborn, a. a. O., S. 311 (492° C); M. Fulda, a. a. O. (etwa 493° C).
- (9) Vgl. H. Schönborn, a. a. O.; M. Fulda, a. a. O.; A. Smekal, a. a. O.
- (10) Siehe M. Fulda, a. a. O.; A. Smekal, a. a. O., Bild 4.
- (11) E. Manegold und F. A. Schneider, Z. phys. Chem., **158** (1932), S. 197. (Ref. demnächst.)
- (12) Vgl. R. Lorenz und W. Eitel: „Pyrosolare“ (Leipzig 1926), S. 112—113.

Weiteres Schrifttum siehe bei F. Eckert: „Ueber die physikalischen Eigenschaften der Gläser“, Jb. Radioaktivität Elektronik, **20** (1923), S. 93—275; Glastechn. Ber., **1** (1923/24), S. 129—142 (bes. S. 135); bei F. Späte: „Anforderungen an die in der Elektroindustrie verwandten Gläser“, Glastechn. Ber., **10** (1932), S. 521 bis 540 (bes. S. 538/9); und in den „Glastechnischen Tabellen“ (Berlin 1932, Verlag J. Springer).

(6905)

Phosphoreszenz bei Gläsern.

DK 535.375 : 666.11

Von Alfons Schloemer.

(Mitteilung aus dem Chemischen und dem Elektrotechnischen Institut der Technischen Hochschule in Aachen.)
(Eingegangen 31. Dezember 1932.)

Beobachtungen früherer Autoren. — Versuche mit Natriumsilikat. — Verbindung der Gitterbauvorstellung und der Solvatationstheorie.

1. Frühere Beobachtungen.

Obleich verschiedentlich die Existenz nachleuchtender glasig-amorpher Körper bezweifelt wurde, muß doch auf Grund des Schrifttums angenommen werden, daß Phosphoreszenz, wenigstens vereinzelt, bei Gläsern beobachtet worden ist. So fanden z. B. Elster und Geitel (1), daß gewöhnliches Glas und ganz besonders das für photoelektrische Alkalimetalzellen häufig gewählte Uviolglas nach Bestrahlung mit ultraviolettem Licht eine, dem Auge bei völliger Dunkelheit deutlich sichtbare, langsam abklingende Phosphoreszenz zeigt.

Eckert und Schmidt (2) erschmolzen ein Glas mit 73% SiO₂, 10% CaO und 17% Na₂O und mit Zusätzen von 0,5% Ce₂O₃ und 0,5% As₂O₃, bei dem sie nach Bestrahlung mit ultraviolettem Licht einer Hanauer Quarz-Quecksilber-Lampe ohne Filterglasscheibe Phosphoreszenz feststellen konnten. Ohne Arsengehalt zeigten andere Cergläser zwar manchmal Fluoreszenz, aber kein Nachleuchten.

Bei der Suche nach einem Verfahren zur Darstellung leuchtfreien Calciumwolframat stießen Schleede und Tsao (3) auch auf Arsen als Erreger der Phosphoreszenz. Der Gehalt an Arsen, den Eckert in seinem Glase anwandte, ist größenordnungsgemäß der-

selbe wie der, den Schleede zu seinen Versuchen benutzte.

Schon lange vorher aber hatte Saegmüller (4) mit einer Reihe Schottscher Gläser experimentiert und gefunden, daß einige von ihnen Phosphoreszenz zeigten, und zwar ist aus seinen Angaben zu ersehen, daß gerade die Gläser, welche die stärkste Fluoreszenz zeigten, nach Abschalten der Erregung nachleuchteten. Nach längerer Belichtung phosphoreszierten diese Gläser bis zu 10 und 20 Minuten lang.

2. Eigene Versuche.

Eigene Versuche ergaben Phosphoreszenz auch an Natriumsilikatgläsern. Diese Gläser wurden mit 0,0001 g Kupfer oder mit 0,0001 g Chrom oder mit 0,001 g Mangan auf je 1 g Natriumsilikat aktiviert (5). Nach Belichtung mit filtrierte ultraviolettem Licht zeigten sie kein Nachleuchten, wohl aber unter Kathodenstrahlung verschiedener Geschwindigkeit und Stärke. Die Gläser zeigten bei der Untersuchung im Polarisationsmikroskop keine Anzeichen für das Vorhandensein kristalliner Teile.

Auch eine Untersuchung vieler Gläser unbekannter Herkunft hatte den Erfolg, daß vier farblose Gläser gefunden wurden, die bei Bestrahlung mit Kathodenstrahlung von 60 kV