gase nicht geregelt ist, ein ungleichmäßiger Erfolg erzielt wird. Dadurch erklärt es sich, daß mehrere Proben gestreckten mundgeblasenen Glases von gleicher Zusammensetzung bei der Grießprobe annähernd gleiche Auslaugbarkeit geben, bei dem Trogverfahren aber stark streuende Werte (vergl. Glas 10, 11 und 12 auf S. 83 und 85 unserer in Fußnote 4) erwähnten Flachglas-Untersuchung). Es erklärt sich auch, daß bei Spiegelglas das Rohglas 21, welches die im Kühlofen vergütete Oberfläche zeigt, bei dem Trogverfahren nur 0.024 mg/100 cm² Alkali abgibt, das Glas 22, also das gleiche Glas, aber im geschliffenen Zustand, bei dem durch Schleifen das Innere des Glases freigelegt ist, das Doppelte (0.047 mg/100 cm²).

Dies alles dürfte die Bedeutung der Kühlgaswirkung bei Flachglas deutlich machen.

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, daß das mundgeblasene Flachglas (infolge des stärkeren Angriffes chemisch aktiver Flammengase auf die beim Strecken oben liegende Fläche) in dieser Fläche größere Haltbarkeit besitzt, als in der auf dem Streckstein liegenden. Aehnliche starke Wirkungen sind beim Fourcault-Glase normalerweise nicht vorhanden, da die Kühlgasschächte gegen die Feuergase zu stark abgedichtet sind. Verf. konnte aber an Fourcault-Gläsern zeigen, daß ihre nachträgliche Behandlung mit Kohlendioxyd und mit Schwefeldioxyd eine Verbesserung der Oberfläche hervorbringt. Auch bei technischem Glas tritt infolge von Undichtigkeiten des Kühlschachtes die Verbesserung der Haltbarkeit in beschränktem Umfange auf. Beschlagene Gläser sind bei gleicher Zusammensetzung haltbarer als solche, bei denen der Beschlag nicht erkennbar ist.

In allen Fällen sinkt die Verbesserung der Haltbarkeit mit der Ziehgeschwindigkeit.

Aus diesen Ergebnissen ist zu folgern, daß man in der Technik durch geregeltes Zuleiten chemisch aktiver Gase an die Oberflächen des Glasbandes im Kühlschacht eine Verbesserung der Haltbarkeit herbeiführen kann. Auch an anderen Flachgläsern ist diese Wirkung gezeigt worden. Verf. schlägt für diese Art der Haltbarkeitsverbesserung die Bezeichnung „Oberflächenvergütung“ vor.

Röntgenuntersuchungen an Flüssigkeiten und Gläsern.

Von C. Gottfried, Berlin-Dahlem.
(Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Silikatforschung, Berlin-Dahlem.)
(Eingegangen 31. Juli 1930.)

Die Theorie des glasigen Zustands ist eingehend von G. Tammann[1]) entwickelt worden. Nach ihm kann man bekanntlich die Gläser als unterkühlte Flüssigkeiten betrachten. Während man über die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Gläser durch zahlreiche Experimentaluntersuchungen einigermaßen Klarheit gewonnen hat, weiß man über ihren Aufbau noch so gut wie nichts. Auch über den Feinbau der Flüssigkeiten ist man noch keineswegs vollkommen unterrichtet; indessen gestattet eine große Anzahl von Untersuchungen schon, sich bestimmte Vorstellungen von ihrem inneren Gefüge zu machen. Es liegt nun nahe, die so gewonnenen Erfahrungen auch auf die Struktur des glasigen Zustands anzuwenden. Im folgenden sollen daher erst die Feinbauuntersuchungen an Flüssigkeiten besprochen, anschließend Röntgenuntersuchungen von Gläsern und ihre Ergebnisse mitgeteilt werden.

Teilchenanordnung in kristallinen, gasförmigen und flüssigen Stoffen.

Den flüssigen Zustand kann man als einen Zwischenzustand zwischen dem kristallinen und dem Glaszustand ansehen. In einem Kristall sind die Teilchen in vollkommener Regelmäßigkeit angeordnet, abgesehen von zufälligen Unvollkommenheiten in ihrem inneren Aufbau. Die Teilchen wirken mit so großen an- und abstoßenden Kräften aufeinander ein, daß die regelmäßige Anordnung beibehalten wird, und führen Bewegungen um gewisse mittlere Lagen aus. Diese Vorstellungen, die in neuester Zeit besonders von Born entwickelt worden sind, erklären formal vollkommen die besonderen physikalischen Eigenschaften der kristallinen Materie.

Im Gaszustand dagegen sind die Moleküle im Gegensatz zum Kristall sehr weit von einander entfernt. Ihr gegenseitiger Einfluß aufeinander ist dementsprechend so klein, daß sie (in erster Annäherung) als vollkommen regellos angeordnet angesehen werden können.

In einer Flüssigkeit herrscht nun weder die regelmäßige Anordnung der aufbauenden Bestandteile vor, wie sie sich bei den Kristallen findet, noch kann man bei ihnen von einer völlig regellosen Verteilung sprechen. Die gegenseitigen Wirkungen der Moleküle sind hier zu gering, um die kleinsten Massenbestandteile an bestimmte mittlere Punktlagen zu binden, dagegen stark genug, um sie in einer dichten Packung zusammenzuhalten. Eine solche Anordnung ist aber keineswegs als ein Zustand vollkommener Regellosigkeit anzusehen.

Man kann dementsprechend den flüssigen Zustand als eine Entartung der kristallinen Struktur infolge der Wärmebewegung auffassen. Erhitzt man einen Kristall, so werden die Moleküle angeregt, aber ihre Bewegungen sind nicht groß genug,

[1]) G. Tammann, Kristallisieren und Schmelzen, Leipzig 1903.

um sie aus ihren Gleichgewichtslagen zu entfernen. Obwohl also ihre mittleren Bewegungslagen bei steigender Temperatur geändert werden, ändert sich noch nicht die Natur des kristallinen Zustandes. Steigert man die Temperatur weiter bis zum Schmelzpunkt, so werden die Wärmebewegungen schließlich so stark, daß die Moleküle sich aus ihrer Lage entfernen und fortgesetzt ihre relative Lage zu den Nachbarn ändern. Aber infolge der Feldwirkung der einzelnen Moleküle wird stets eine gewisse Anzahl von Molekülen um jedes Einzelmolekül herum vorhanden sein. Die Abstände zwischen benachbarten Molekülen werden jedoch nicht mehr so gleichartig wie im kristallinen Körper sein; doch sind sie sicher nicht gar zu sehr verschieden, was man hauptsächlich aus den nicht sehr erheblichen Dichteunterschieden zwischen festen und flüssigen Substanzen folgern kann.

Vergleich der Röntgenaufnahmen fester und flüssiger Stoffe.

Eine Bestätigung dieser Anschauungen gibt ein Vergleich der Röntgendiagramme von Stoffen in festem und in flüssigem Zustand. Eastman[2]) fand z. B. bei dem Vergleich der Diagramme von festem und flüssigem Benzol, daß die im Diagramm der Flüssigkeit auftretenden vier Interferenzmaxima den vier intensivsten Linien des Diagramms entsprachen, welches von dem festen Benzol erhalten worden war. Herzog und Jancke[3]) untersuchten eine große Reihe organischer Substanzen ebenfalls im festen und im flüssigen Zustande; auch sie fanden, daß die beobachteten Flüssigkeitsinterferenzen den stärksten Interferenzen der betreffenden Substanz entsprachen.

Die ersten systematischen Röntgenuntersuchungen an Flüssigkeiten stammen von Debye und Scherrer[4]). Wenn man einen Röntgenstrahl durch eine dünne Flüssigkeitsschicht hindurchgehen ließ, war auf einer photographischen Platte ein verwaschener Interferenzring zu erkennen, der vom Primärfleck durch einen klaren Zwischenraum getrennt ist. Seit dieser Zeit ist eine große Anzahl von Arbeiten auf diesem Gebiet angefertigt worden, so von Keesom und de Smedt, Raman und Ramanathan, Stewart, Katz, Zernicke und Prins, die auch z. T. Theorien zur Deutung dieser Interferenzen gegeben haben.

Deutung der Röntgenaufnahmen von Flüssigkeiten aus der Molekülanordnung.

Die Analogie zwischen den Flüssigkeitsringen und den Interferenzen, welche man von Kristallpulvern erhält, hatte einige Forscher zu der Annahme geführt, daß man eine Flüssigkeit als aus Kristallfragmenten bestehend ansehen kann. Die Theorie von Raman und Ramanathan beruht auf der Vorstellung, daß die Moleküle in einer Flüssigkeit nicht ungeordnet verteilt sind, sondern daß ihre Anordnung einen gewissen Grad von Regelmäßigkeit besitzt. Wenn man auch annimmt, daß die Moleküle, die sich in steter Wärmebewegung befinden, ihren Abstand zu einander dauernd ändern, so ergibt doch die Betrachtung der Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilungs-Kurve, deren man sich bei solchen statistischen Vorgängen gern bedient, daß ein bestimmter mittlerer Abstand dauernd bevorzugt wird, so daß der Abstand des Interferenzringes vom Primärpunkt ein Maß für diesen mittleren Abstand der Moleküle bedeuten würde, gemäß der bekannten Braggschen Gleichung $n . \lambda = 2 d \sin \vartheta$.

Einen großen Einfluß auf den Feinbau dieses Ringes wird die Form und die Symmetrie des Moleküls ausüben. Der einfachste Fall liegt vor bei Flüssigkeiten mit kugelförmigen Molekülen. In diesem Fall wird man nur einen einzigen Interferenzring erhalten, welcher dem mittleren Abstand benachbarter Moleküle entspricht, und dessen Schärfe von der Kompressibilität der Flüssigkeit abhängt.

Bei länglichen Molekülen wäre es zuerst von Interesse, zu wissen, wie sich die Dichte solcher Stoffe im festen und im flüssigen Zustand unterscheidet. Es sind hierüber nicht viele Daten bekannt; bei der Laurinsäure z. B. ist das spezifische Gewicht der flüssigen Substanz nur etwa 2% geringer als das des festen Körpers. Aus den Arbeiten von A. Müller[5]) über Stearinsäure, Bromstearinsäure, Behenolsäure und über die Kohlenwasserstoffe mit hoher Kohlenstoffzahl wissen wir, daß die Moleküle parallel oder wenigstens annähernd parallel zueinander in langen Ketten angeordnet sind. Es wäre nun die Frage zu untersuchen, wie sich die Anordnung der Moleküle ändern müßte, um ein geringes Sinken des spezifischen Gewichts zu erklären. In Bild 1 ist eine Anordnung gezeichnet, bei welcher die zylinderförmigen Flächen die Längsschnitte von langen Molekülen darstellen. Das folgende Bild 2 zeigt eine Anordnung, die auch noch einer dichten Packung entspricht, nur mit dem Unterschied, daß hier die Moleküle nicht mehr alle parallel zueinander gelagert sind. Bild 3 endlich stellt eine willkürliche Anordnung dar, aus der sofort ersicht-

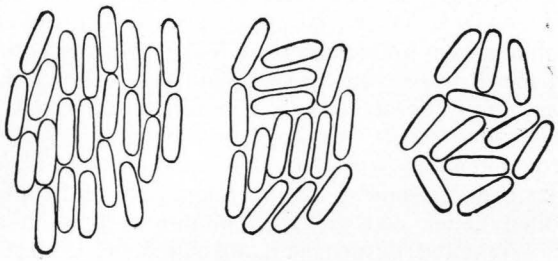

Bild 1 bis 3. Schematische Darstellung verschieden regelmäßiger Molekülanordnungen.

[2]) Eastman, Journ. Amer. Chem. Soc., Bd. 146, Jg. 1924, S. 917—923.

[3]) Herzog und Jancke, Ztschr. f. Phys., Bd. 45, Jg. 1927, S. 194—199.

[4]) Debye und Scherrer, Nachrichten Kgl. Ges. Wiss. Göttingen, 16. Jg. 1916, S. 16.

[5]) A. Müller, Proc. Roy. Soc. London, Bd. 114, A, (1927), S. 542.

lich ist, daß von einer dichten Packung nicht mehr die Rede sein kann; die Folge davon wird sein, daß das spezifische Gewicht dieser Flüssigkeit gegenüber dem festen Körper stark gesunken ist.

Es ist nun die Frage zu erörtern, in welcher Art Röntgenstrahlen von diesen verschiedenen Anordnungen reflektiert werden. Fangen wir mit dem dritten Fall an und berücksichtigen wir, daß die Interferenz von dem Abstand zwischen den Molekülen abhängt. Da von einem ausgezeichneten Abstand nicht mehr die Rede sein kann, wird der Interferenzring kein Maximum zeigen; es wird vielmehr eine allgemeine Streustrahlung auftreten, die bereits beim Primärpunkt einsetzt und in einem Abstand verwaschen aufhört, dessen d-Wert dem Mindestabstand benachbarter Moleküle entspricht. Bei einer Anordnung entsprechend Bild 2 werden wir ein ausgesprochenes Maximum (entsprechend dem linearen Durchschnitt eines Moleküls) erhalten, und außerdem innerhalb dieses Ringes eine schwache Streustrahlung, welche der Länge des Moleküls zuzuordnen wäre. Haben wir schließlich in der Flüssigkeit eine Anordnung der Moleküle wie in Bild 1, so haben wir zwei Maxima zu erwarten, und zwar eines, welches der Breite, ein zweites, welches der Länge des Moleküls zuzuordnen ist.

Betrachten wir nun flache, annähernd scheibchenförmige Moleküle, deren Durchmesser groß sind im Verhältnis zu ihrer Dicke, und nehmen wir an, daß sich die Orientierung nebeneinanderliegender Moleküle nur gradweise ändert, so haben wir ein Röntgenbild zu erwarten, das aus zwei Interferenzringen besteht. Der d-Wert des einen Maximums entspricht dann dem Durchmesser des Moleküls, während der des zweiten ein Maß für die Dicke angibt. Es ist jedoch leicht einzusehen, daß das erste Maximum das schärfere sein wird, da jedes Molekül mehr Nachbarn in der Scheibchenebene haben wird, als in der dazu senkrechten Richtung.

Die bisherigen Untersuchungen an Flüssigkeiten haben in vollem Umfang diese Betrachtungen bestätigt.

Röntgenuntersuchungen an Gläsern.

Es liegt nun nahe, diese Anschauungen auch auf Gläser auszudehnen, die man ja (s. o.) in erster Näherung als unterkühlte Flüssigkeiten ansehen kann. Das experimentelle Material über die Untersuchung von reinen Gläsern ist jedoch im Verhältnis zu dem der ausgesprochenen Flüssigkeiten noch recht gering.

Die ersten Untersuchungen an Gläsern stammen von R. W. G. Wyckoff und G. W. Morey[6]), welche röntgenographisch das System $CaO—Na_2O—SiO_2$ bearbeitet haben. Außer den für amorphe Substanzen bekannten Diagrammen mit breiten verwaschenen Interferenzringen erhielten die beiden Forscher auch Diagramme mit feinen Linien und solche, auf denen sowohl breite Ringe als auch feine Interferenzen vorhanden waren. Eine Erklärung für das Auftreten der Linieninterferenzen geben die Verfasser nicht; sie betonen jedoch ausdrücklich, daß in keinem der Fälle, in denen feine Linien beobachtet wurden, irgend eine Spur von Entglasung wahrzunehmen war. Die Diagramme mit den breiten Ringen wurden nun besonders von solchen Gläsern erhalten, die sehr schwer entglasten, während die Liniendiagramme von den leicht entglasenden Proben erhalten wurden. Vielleicht ist die Erklärung nicht von der Hand zu weisen, daß in diesen Fällen doch schon eine mikroskopisch noch nicht wahrnehmbare Entglasung eingesetzt hatte.

Nur „amorphe" Diagramme, keine Andeutung von Linieninterferenzen erhielten N. Seljakow, L. Strutinski und A. Krasnikow[7]) bei ihren röntgenographischen Glasuntersuchungen.

Reines SiO_2-Glas wurde von C. W. Parmelee, G. L. Clark und A. E. Badger[8]) untersucht. Auf ihren Platten erhielten sie zwei breite, diffuse Interferenzringe, denen die beiden Abstände 7.15 bezw. 2.5 Å.-E. entsprachen. Wie G. L. Clark und C. R. Amberg[9]) diese Abstände deuten, ist ausführlich in meinem Referat[9]) angegeben*).

Röntgenuntersuchungen an gewöhnlichen Gläsern ergaben dieselben Diagramme wie reines SiO_2-Glas, woraus hervorzugehen scheint, daß in allen Gläsern das SiO_2-Molekül der „Gitterträger" ist, in dessen Zwischenräumen (in Uebereinstimmung mit den Anschauungen von Berger) die Natrium- und Calcium-Ionen wahllos eingelagert sind.

Weitere Untersuchungen von Clark und Amberg[9]) an Feldspatgläsern vom Typ $Na_2O . Al_2O_3 . 6\ SiO_2$ zeigten, daß auch hier im großen und ganzen die Diagramme mit denen

[6]) R. W. G. Wyckoff und G. W. Morey, Journ. Soc. Glass Techn., Bd. 9, Jg. 1925, S. 265—272 (Ref. Glastechn. Ber., 4. Jg. 1926/27, H. 2, S. 73); ferner Amer. Journ. of Sci. (5), Bd. 12 (1926), S. 419 bis 440 (Ref. Glastechn. Ber., 5. Jg. 1927/28, H. 2, S. 74).

[7]) N. Seljakow, L. Strutinski und A. Krasnikow, Ztschr. f. Phys., Bd. 33 (1925), S. 53 bis 62 (Ref. Glastechn. Ber., 4. Jg. 1926/27, H. 6, S. 225).

[8]) C. W. Parmelee, G. L. Clark und A. E. Badger, Journ. Soc. Glass Techn., Bd. 13 (1929), S. 285—290 (Ref. in diesem Hefte der Glastechn. Ber., S. 419).

[9]) G. L. Clark und C. R. Amberg, Journ. Soc. Glass Techn., Bd. 13 (1929), S. 290—296 (Ref. in diesem Hefte der Glastechn. Ber., S. 419).

*) Während der Drucklegung dieses Aufsatzes erschien eine Arbeit von J. T. Randall, H. P. Rooksby und B. S. Cooper (J. Soc. Glass Techn., 14. Jg. 1930, Nr. 54, S. 219—229; Referat in diesem Heft der Glastechn. Ber., S. 420), in der sie über Röntgenuntersuchungen von Gläsern berichten. Im Gegensatz zu C. W. Parmelee, G. L. Clark und A. E. Badger erhalten sie zwei Interferenzringe, denen die beiden Netzebenenabstände 4.33 und 1.5 Å.-E. zuzuordnen sind. Wegen Einzelheiten muß auf das Referat verwiesen werden.

des SiO_2-Glases übereinstimmten (vergl. das Referat in diesem Heft, S. 419). Es hatte sich nur die Länge und die Breite des SiO_2-Moleküls gegenüber dem reinen SiO_2-Glas noch mehr verkleinert. Dies wird als ein Zeichen dafür angesehen, daß außer dem Silicium-Ion noch die Natrium- und Aluminium-Ionen deformierend auf die Sauerstoff-Ionen gewirkt haben. Es wird weiter die Vermutung ausgesprochen, daß die fremden Moleküle vielleicht die Anordnung der SiO_2-Moleküle in der Weise stört, daß eine zickzackförmige Konfiguration entsteht, wie sie bei den organischen Fettsäuren bekannt ist.

Versuche zur Erzielung von Faserdiagrammen und mit Kathodenstrahlen.

In Anlehnung an die Versuche von Katz, Clark, Hauser und Mark, welche durch Dehnung von Kautschuk anstelle eines amorphen Diagrammes ein sogenanntes Faserdiagramm erhielten (was aussagt, daß die Moleküle sich gerichtet hatten), versuchten Parmelee, Clark und Badger[8]), durch starke Beanspruchung von Gläsern ebenfalls ein Faserdiagramm zu erzwingen. Sie gingen derart vor, daß sie die zu durchleuchtende Glasprobe senkrecht zum einfallendem Strahl sehr stark preßten. Die Versuche verliefen jedoch vollkommen ergebnislos; nicht eine Andeutung einer Faserstruktur konnte beobachtet werden.

Vielleicht besteht jedoch die Möglichkeit, auch bei Gläsern Faserstruktur zu erhalten, wenn man (anstatt zu pressen) dünne Glasfäden (u. U. bei höheren Temperaturen) elastisch stark dehnt. Ob jedoch der Dehnungsgrad ausreichend sein wird, um eine Richtung der Moleküle zu erhalten, müssen erst weitere Versuche[10]) ergeben; man muß nämlich bedenken, daß es sich bei den Dehnungen von Kautschuk um mehrere Hunderte von Prozent handelt, die man bei Gläsern auf keinen Fall erreichen wird.

Eine weitere Möglichkeit, den Feinbau der Gläser aufzuklären, besteht darin, daß man die Untersuchungen anstelle von Röntgenstrahlen mit Kathodenstrahlen vornimmt. Die Versuchsanordnung hierfür ist derart, daß man dünne Glashäutchen (von der Dicke von etwa 1 μ) von Kathodenstrahlen durchschießen läßt und die abgebeugten Strahlen auf einer photographischen Platte auffängt. Auch in dieser Richtung sind im Kaiser Wilhelm-Institut für Silikatforschung die ersten Vorversuche in die Wege geleitet, und es ist anzunehmen, daß man bei einem günstigen Ausfall dieser Versuche in der Strukturaufklärung der Gläser*) einen weiteren Schritt vorwärts kommen wird.

Zusammenfassung.

1. Einleitend wird die Teilchenanordnung im kristallinen, flüssigen und gasförmigen Zustand besprochen.
2. Die Entstehung und Deutung der Röntgeninterferenzen von Flüssigkeiten werden kurz behandelt. Besonders wird der Einfluß der Molekülform auf Zahl und Struktur der auftretenden Ringe erwähnt.
3. Es wird ein Ueberblick über die bis jetzt angestellten röntgenographischen Untersuchungen von Gläsern gegeben.

[10]) Diese sind im Kaiser Wilhelm-Institut für Silikatforschung im Gange.

*) Anm. d. Schriftl.: Vergl. den Londoner Vortrag W. L. Braggs: „Bau der Silikate", der im Novemberheft der „Glastechn. Ber." erscheinen wird.

Beiträge zur mikrochemischen Analyse der Gläser.

Von W. Geilmann.
(Technische Hochschule Hannover, Institut für anorganische Chemie.)
(Eingegangen 6. Oktober 1930.)

3*). Der Nachweis des Zinks.

a) Nachweis des Zinks als Zink-Mecurirhodanid.

In dem außerordentlich gut kristallisierenden Zink-Mercurirhodanid der Formel $Zn[Hg(CNS)_4] . H_2O$ steht ein Reaktionsprodukt des Zinks zur Verfügung, welches den mikrochemischen Nachweis außerordentlich sicher und mit hinreichend großer Empfindlichkeit zu führen gestattet[1]). Als Reagens dient eine Auflösung von 3 g Mercurichlorid und 3,3 g Rhodanammon in 5 cm^3 H_2O, die in brauner Flasche unbegrenzt haltbar ist.

Zur Prüfung auf Zink setzt man dem neutralen bezw. schwach essigsauren Probetropfen auf einem Objektträger einen Tropfen Reagens zu, worauf bei etwas konzentrierteren Lösungen sofort, bei verdünnten nach einigen Minuten die Abscheidung der weißen, fast undurchsichtigen Kristalle beginnt, die unter dem Mikroskop bei 80—100facher Vergrößerung sehr gut zu erkennen sind.

Zink-Mercurirhodanid bildet Kristalle des rhombischen Systems, die außerordentlich starke Neigung zur Bildung von charakteristischen Wachstumsformen zeigen und nur in sehr verdünnten Lösungen in Einzelformen, rechtwinkeligen Stäbchen, erscheinen. Gleichzeitig macht sich die Neigung zur Bildung übersättigter Lösungen geltend, so daß ein Kratzen des Objektträgers innerhalb des Tropfens mit einem Platindraht oder ausgezogenen Glasstäbchen nötig ist, um die Abscheidung der Kristalle zu erzwingen, die sich dann längs der Impfstriche absetzen.

Ein Bild von der Empfindlichkeit der Reaktion und dem Aussehen der erschei-

*) Vergl. W. Geilmann und K. Brünger: 1. Der Nachweis des Kupfers. — 2. Der Nachweis des Bleies. Glastechn. Ber., 7. Jg. 1929/30, H. 8, S. 328 bis 332.

[1]) H. Behrens: Anleitung zur mikrochemischen Analyse. 2. Aufl., S. 54. Leipzig 1899, Verlag L. Voss.