

- (6) a) E. Rexer, s. Fußnote (2).
 b) G. Keppeler u. K. Boehmert, *Keram. Rdsch.*, **38** (1930), S. 663, 697, 711, 738, 787. (Ref. Glastechn. Ber., **9** (1931), S. 167–168.)
- (7) a) G. Keppeler, s. Fußnote (1) a) u. (1) b).
 b) Dralle-Keppeler: „Die Glasfabrikation“. 1. Aufl. 1911, Bd. 1, S. 87 u. 225.
- (8) F. Eckert, *Jb. Radioaktivität Elektronik*, **20** (1923), S. 265.
- (9) W. Mylius u. F. Förster, *Ber. Dtsch. chem. Ges.*, **22** (1889), S. 1092.
- (10) Wolff, *Angew. Chemie*, **35** (1922), S. 138.
- (11) Schmidt u. Durau, *Z. physik. Chem.*, **108** (1924), S. 128.
 Traube u. Nishizawa, *Kolloid-Z.*, **32** (1923), S. 383.
 Kasai, *Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res.*, **13** (1930), S. 135.
 Bachmann u. Brieger, *Kolloid-Z.*, **39** (1926), S. 334.
 Koehler, *J. Amer. ceram. Soc.*, **9** (1926), S. 437 bis 443. (Ref. Glastechn. Ber., **5** (1927/28), S. 71.
 Werner, *Z. physik. Chem., Reihe A*, **156** (1931), S. 89.
- Paneth u. Vorwerk, *Z. physik. Chem.*, **101** (1922), S. 445.
 Paneth u. Thimann, *Ber. Dtsch. chem. Ges.*, **57** (1924), S. 1215.
 Hahn u. Bobek, *Annalen d. Chem.*, **462** (1928), S. 174.
- (12) E. Zschimmer u. W. Möller, *Sprechsaal Keramik usw.*, **62** (1929), S. 38, 57, 79, 94, 115, 133, 150. (Ref. Glastechn. Ber., **7** (1929/30), S. 397.)
- (13) Rutherford, Chadwick u. Ellis, *Radiations f. radioakt. Subst.*, 1930, S. 154. *Handbuch der Physik*, 2. Aufl., XXII/2, S. 242.
- (14) J. Eggert, „Lehrb. d. physikal. Chemie“, 2. Aufl., S. 75.
 Ephraim, „Anorg. Chemie“, 2. u. 3. Aufl., S. 23.
- (15) Rutherford, Chadwick u. Ellis, a. a. O. [Fußnote (13)], S. 96–99.
- (16) N. Scheinker, *J. russ. phys. chem. Ges.*, **61** (1929), S. 413.
- (17) a) W. Müllensiefen u. E. Zschimmer, *Glastechn. Ber.*, **9** (1931), S. 280–307.
 b) A. Dietzel, *Glastechn. Ber.*, **9** (1931), S. 307 bis 309.

(8362)

DK 536.42 : 666.11

Bestimmung des Transformationspunktes an gleichen optischen Gläsern in drei verschiedenen Laboratorien.

Von E. Berger, M. Thomas und W. E. S. Turner.

(Eingegangen 28. April 1934.)

Die Transformationstemperatur von 7 optischen Gläsern sehr verschiedener Zusammensetzung wurde in Jena, Berlin und Sheffield nach verschiedenen Verfahren ermittelt. Die gute Uebereinstimmung der Ergebnisse zeigt, daß beim Erhitzen eines Glases um etwa 4° je Minute der Fehler in der Bestimmung des Transformationspunktes nicht größer als $\pm 5^{\circ}$ ist.

Auf der Gemeinschaftstagung der Englischen und Deutschen Glastechnischen Gesellschaft im Juni 1930 in London wurde beschlossen, nachzuprüfen, mit welchen Schwankungen bei der Bestimmung des Transformationspunktes an gleichen Gläsern in verschiedenen Laboratorien zu rechnen ist¹⁾. Zu diesem Zwecke stellte das Jenaer Glaswerk Schott & Gen. Proben aus gleichen Blöcken sorgfältig gekühlten optischen Glases (sog. Plattenglas) zur Verfügung, deren Kennzeichnung²⁾ und qualitative Zusammensetzung die Tafel 1 bringt.

Tafel 1. Kennzeichnung der benutzten Gläser³⁾.

Schmelz-Nr.	Zusammensetzung		Opt. Eigenschaften		Ausdehnung $\alpha \cdot 10^8$
	über 10 %	bis 10 %	n_d	ν	
20277	SiO ₂ ; BaO	B ₂ O ₃ ; Na ₂ O; K ₂ O; ZnO	1,54232	59,3	842
22286	SiO ₂ ; K ₂ O	CaO	1,51419	60,7	894
22288	SiO ₂ ; PbO	Na ₂ O; K ₂ O	1,64977	33,6	875
22313	SiO ₂ ; PbO	Na ₂ O; K ₂ O	1,62630	35,4	1019
23316	SiO ₂ ; B ₂ O ₃ ; BaO	Al ₂ O ₃ ; ZnO; PbO	1,62404	56,9	720
23366	SiO ₂	B ₂ O ₃ ; Na ₂ O; K ₂ O; BaO	1,51621	63,7	775
23370	SiO ₂ ; PbO	Na ₂ O; K ₂ O	1,54051	47,3	840

¹⁾ Vgl. *Glastechn. Ber.*, **9** (1931), S. 3, S. 437; *J. Soc. Glass Technol.*, **14** (1930), Proc. S. 156, 158.

²⁾ Angegeben sind die Brechung für die d-Linie (587,6 m μ), die Abbesche Zahl $\nu = (n_d - 1) : (n_F - n_C)$ und der lineare Ausdehnungskoeffizient α für das Temperaturintervall von 25° bis 125° C.

Als Transformationspunkt sollte gelten die Temperatur der sprunghaften Aenderung des Ausdehnungskoeffizienten bzw. des Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes bei einer Erhitzung mit der Geschwindigkeit von 4°/min. An der Untersuchung beteiligten sich: das Jenaer Glaswerk (Ausdehnung), die Firma Osram G. m. b. H., K.-G., Berlin-Siemensstadt (Widerstand) und das Department of Glass Technology, Sheffield (Widerstand). Ueber die Ergebnisse soll im folgenden berichtet werden³⁾.

1. Jenaer Messungen⁴⁾.

Die zu den Ausdehnungsmessungen verwendete Apparatur und Methode wurde bereits ausführlich beschrieben⁵⁾. Als wesentlich sei deshalb hier nur hervorgehoben, daß die Summe der Ausdehnung einer Folge von Quarzglasstücken mit dazwischen befindlichem Glasstück gemessen wird. Dieses Glasstück ist ein Halbwürfel (20×20×10 mm) von geringer Dicke, um Durchbiegungen zu vermeiden und größte Gleichmäßigkeit der Temperaturverteilung im Glas zu erzielen. Die beiden Flächen werden plan geschliffen und mit zwei ebenfalls plan geschliffenen Quarzglasplatten bedeckt, um Schwierigkeiten durch punktförmige Lagerung (Fließbewegungen durch Eindrücken spitzer Ueberführungsstäbe) zu mildern. Der sichere Kontakt der Flächen während der Messung wird durch eine stets gleiche Belastung von 60 g/cm² gewährleistet.

³⁾ Vgl. den vorläufigen Bericht *Glastechn. Ber.*, **11** (1933), S. 262.

⁴⁾ Die Versuche wurden durchgeführt von Frl. H. Tiedemann. Ihr wird auch an dieser Stelle der Dank für ihre wertvolle Mitarbeit ausgesprochen.

⁵⁾ A. Klemm und E. Berger, *Glastechn. Ber.*, **5** (1927/28), S. 405.

Bild 1 gibt als Beispiel die graphische Auftragung der Aufzeichnungen für Versuche an den Gläsern 22 313 und 23 366. Man erkennt, daß der Transformationspunkt T_g sich sehr scharf als Schnitt zweier Geraden konstruieren läßt⁷⁾.

Die Ergebnisse der Messungen sind in der Tafel 2 zusammengestellt. Infolge der starken Verschiedenheit in der Zusammensetzung liegen die Transformationspunkte der gewählten Gläser innerhalb eines großen Temperaturgebietes von 425° bis 635°. Die Doppelmessungen weichen höchstens um $\pm 1^\circ$ voneinander ab, weisen also eine gute Reproduzierbarkeit auf.

2. Berliner Messungen⁸⁾.

Zur Bestimmung des Transformationspunktes durch Messung des elektrischen Widerstandes diente die in Bild 2 skizzierte Apparatur.

Aus dem zu untersuchenden Glas wurden zunächst möglichst zylindrische Stäbchen von 10 bis 20 mm Länge und 3 bis 5 mm Durchmesser hergestellt, die nach dem Erweichen in der Flamme an beiden Enden durch Einschmelzen von Drähten geeignete Elektroden erhielten. Die Art der Drähte richtete sich nach dem Ausdehnungskoeffizienten des Glases, der sich gemäß Tafel 1 zwischen $72 \cdot 10^{-7}$ und $102 \cdot 10^{-7}$ bewegte. In den meisten Fällen ließen sich Nickel- oder Platindrähte von 0,5 mm Stärke verwenden. Nach dem Einschmelzen wurden die Gläser entspannt⁹⁾.

Die so vorbereiteten Glasstücke wurden in die Mitte eines mit Gleichstrom von 110 Volt betriebenen Röhrenofens von 300 mm Länge und 20 mm lichter Weite gebracht, der durch Regulieren eines Vorschaltwiderstandes (Strommessung durch das Ampèremeter A) mit der Geschwindigkeit von 4°/min. erhitzt wurde. Die Temperaturmessung erfolgte auf $\pm 3^\circ$ C genau durch ein Platin-Platinrhodium-Element und Zeigergalvanometer (MV).

Zur Messung des jeweiligen elektrischen Widerstandes bzw. des durch das Glasstück gehenden Wechselstromes J während der Erhitzung diente ein Spiegel-Elektrodynamometer von Hartmann & Braun, welches zwei feste und eine bewegliche Spule g enthält. An den hintereinander geschalteten festen Spulen lag eine Erreger-Spannung von 10 Volt, die dem Lichtnetz (Wechselstrom von 110 Volt) über einen Transformator entnommen, und deren Konstanz mit einem Voltmeter ($V \sim$) kontrolliert wurde. Bei Verwendung eines Gehlhoffschen Autokollimations-Ablefernrohres betrug die Empfindlichkeit dieser Dynamometeranordnung rund $2 \cdot 10^{-9}$ Amp./Skalenteil.

Aus Gründen, die in der Eigenart des Wechselstromdynamometers sowie in dem Verhalten von elektrolitischen Widerständen bei Strom-Spannungsmessungen liegen, hat es sich als zweckmäßig erwiesen, den Ausschlag des Dynamometers J während der ganzen Messung konstant zu halten, d. h. die an das Glasstück anzulegende Spannung entsprechend dem Widerstand des Glasstückes zu variieren. Die dazu er-

forderlichen Spannungen bewegten sich zwischen 1 Millivolt bis 10 Volt und wurden einem Spannungsteiler entnommen, der aus einem Schiebewiderstand von rund 10 000 Ohm und einem in Reihe geschalteten Präzisionswiderstand r mit den Abgriffen 0,1, 1, 10, 100 und 1000 Ohm bestand.

Die am Glasstück liegende Spannung e ist gegeben durch den am Wechselstrom-Milliamperemeter MA abgelesenen Strom i , der den Spannungsteiler durchfließt, und durch den am Spannungsteiler abgegriffenen Präzisionswiderstand r gemäß der Gleichung $e = i \cdot r$. Ist R der Widerstand des Glasstückes, g derjenige der beweglichen Spule des Dynamometers (richtiger ihr Scheinwiderstand), so berechnet sich der im Glasstück fließende Strom J aus der Gleichung:

$$J = \frac{e}{R + r + g} = \frac{i \cdot r}{R + r + g}$$

Da sowohl r als auch g in fast allen Fällen um mehrere Größenordnungen kleiner ist als der Glaswiderstand R , so ergibt sich hieraus vereinfacht $R = \frac{i \cdot r}{J}$.

Die vorliegenden Messungen sollten nur die Lage des Transformationspunktes ergeben; es genügt daher die Kenntnis der relativen Größe des Glaswiderstandes bezogen auf eine beliebige Einheit¹⁰⁾. Die Auswertung erfolgt am besten durch logarithmische Auftragung des relativen Widerstandes gegen den Kehrwert der absoluten Temperatur $T_{abs.}$, wie es in Bild 3 als Beispiel geschehen ist (Glas 22 286). Man erkennt, daß sich der Transformationspunkt auf diese Weise sehr scharf als Schnitt zweier Geraden ergibt.

Die Ergebnisse der Doppelmessungen sind gleichfalls in der Tafel 2 enthalten. Auch sie zeigen eine gute Reproduzierbarkeit, da die Einzelmessungen sich höchstens um $\pm 1,7^\circ$ unterscheiden. Gegenüber den Jenaer Messungen ergeben sich Abweichungen der Mittelwerte von im allgemeinen nicht mehr als $\pm 5^\circ$; nur für das Glas 23 370 ist der Unterschied nahezu 11° .

3. Sheffielder Messungen¹¹⁾.

Für diese Messungen wurde der spezifische Widerstand in absoluten Einheiten mittels einer Apparatur bestimmt, die eingehend von Seddon, Tippett und Turner¹²⁾ beschrieben ist. Zylindrische Stäbe von 4 bis 6 cm Länge und 4 bis 5 mm Durchmesser wurden an den Enden durch Aufbrennen von Platinchlorid-Lösung bei 400° gut platinisiert und danach sorgfältig gekühlt durch einstündiges Erhitzen auf den Erweichungspunkt M_g ¹³⁾ und anschließende Abkühlung mit $\frac{1}{2}$ bis 1° /min Geschwindigkeit bis zum Transformationspunkt T_g , darunter mit 1° /min, insgesamt 12 bis 15 Stunden.

Die elektrischen Anschlüsse wurden dann mittels Schraubbacken (Zwischenlage von Platinfolie) aus nicht rostendem Stahl befestigt. Das so vorbehandelte Versuchsstück saß schließlich am Boden eines Quarzglas-

⁷⁾ Hinsichtlich der übrigen Punkte A, E und M_g sei auf die Ausführungen von Klemm und Berger (Fußnote 5) verwiesen. Keinen Aufspaltpunkt A ergaben die Gläser 22 288, 22 313, 23 370, die übrigen einen einzigen, wie aus Bild 1 ersichtlich ist.

⁸⁾ Die Berliner Messungen wurden von Herrn Dr. Hänlein ausgeführt, wofür ihm an dieser Stelle besonders gedankt sei.

⁹⁾ Die Kühlung erfolgte, um mit den in Jena und Sheffield ausgeführten Messungen konform zu gehen, obgleich erfahrungsgemäß der Transformationspunkt bei thermisch nicht vorbehandelten Gläsern besser in Erscheinung tritt.

¹⁰⁾ Soll der spezifische Widerstand in absoluten Einheiten ermittelt werden, so müssen die Abmessungen der Glasstücke genau bekannt sein und die Untersuchungen zweckmäßig mit einer Wechselstrombrücke ausgeführt werden. Vgl. auch Abschnitt 3.

¹¹⁾ Herrn E. Seddon, der die Messungen ausführte, sprechen wir auch an dieser Stelle unseren Dank aus.

¹²⁾ E. Seddon, E. S. Tippett und W. E. S. Turner, J. Soc. Glass Technol., 16 (1932), S. 450 bis 477, insbes. S. 454 f. (Ref. demnächst in den „Glastechn. Ber.“.)

¹³⁾ Vgl. Bild 1.

gefäßes, das in die konstante Zone (etwa 8 cm) eines elektrischen Ofens tauchte und zur Beseitigung von Feuchtigkeitsspuren evakuiert wurde. Die Lötstelle eines Platin-Thermoelementes befand sich etwa 1 mm entfernt von der Mitte des Glasstabes und ermöglichte mittels eines Potentiometers (Nullmethode) die Temperaturmessung.

In dem hier interessierenden Temperaturgebiet erfolgte die Widerstandsmessung durch Anlegen von Wechselstrom verschiedener Frequenz je nach dem Widerstand des Glases. Bei niedriger Temperatur wurde ein besonderer Kommutator benutzt, der den durch das Glasstück fließenden Strom etwa 200 mal in der Minute umkehrte und es gestattete, den hindurchgehenden Gleichstrom mit einem empfindlichen Galvanometer zu messen. Obgleich der Widerstand sich rasch mit steigender Temperatur verringerte, konnte die Spannung über einen Teiler so reguliert werden, daß die Galvanometeraussschläge nicht über ein gewisses Maß hinausgingen.

Bei höheren Temperaturen und bei Gläsern mit geringerem spezifischen Widerstand fand Wechselstrom von 50 Perioden in der Sekunde Verwendung, der einem ans Lichtnetz angeschlossenen Transformator in Stufen von 200 bis 2,5 Volt entnommen werden konnte (vergl. Bild 4). Die jeweils angelegte Spannung wurde laufend mittels eines Dynamometer-Voltmeters V mit variablem Meßbereich abgelesen.

Der in dieser Anordnung durch das Glas gehende Strom bzw. seine Wärmewirkung wurde durch ein Vakuum-Thermoelement (VT) und ein Drehspulen-Galvanometer (G) mit kleinem inneren Widerstand bestimmt. Dabei lag im Stromkreis eine Heizspule mit 33 Ohm Widerstand¹⁴⁾; in ihrer Mitte saß, elektrisch gut isoliert, die Lötstelle eines dünnadrätigen Thermoelementes mit 8,5 Ohm Widerstand. Das Thermoelement stellte sich sehr rasch auf die Veränderungen in der Heizspule ein; beide befanden sich in einem kleinen evakuierten Kolben. Einer Stromstärke von etwa 1 Milliampère entsprach ein Ausschlag von 15 bis 20 cm auf einer Skala in einem Meter Abstand vom Galvanometer. Der geringe Widerstand der Heizspule konnte unberücksichtigt bleiben, da er auch in die Eichung des Thermoelementes mittels Präzisionswiderstände eingeht.

Abgelesen wurden nur bei steigender Temperatur und einer Erhitzungsgeschwindigkeit von 4⁰/min in Abständen von 6 bis 7⁰ die angelegte Spannung und der Galvanometeraussschlag. Erreichte der Strom die Höhe von maximal 0,7 Milliampère, so wurde die nächst kleinere Voltstufe eingeschaltet¹⁵⁾.

Das Ergebnis einer Meßreihe ist in Bild 3 wiedergegeben (Glas 20 277). Stets wurde bei dieser Darstellung ein scharfer Transformationspunkt Tg als Schnitt zweier Geraden gefunden, der, wie die Tafel 2 zeigt, bei den Doppelmessungen gut reproduzierbar war. Nicht untersucht wurde das Glas 23 316. Bei einigen Gläsern fand sich unterhalb des Transformationspunktes ein Aufspaltpunkt [s. Bild 3]¹⁶⁾.

¹⁴⁾ Die Verwendung von Heizspulen mit wesentlich größerem Widerstand ist unzweckmäßig, da der Widerstand des Glases beim Transformationspunkt von etwa gleicher Größenordnung wird und seine Veränderung dann mehr oder weniger große Dämpfung erfährt. Ferner treten dann größere Nullpunktänderungen des Galvanometers auf.

¹⁵⁾ Unter diesen Umständen gilt das Ohmsche Gesetz. Bei Verwendung größerer Ströme und Spannungen von 100 bis 200 Volt zeigten sich Abweichungen, die einen zu kleinen Widerstand vortäuschten.

¹⁶⁾ Vgl. den entsprechenden Befund in Bild 1.

4. Vergleich der in den drei Laboratorien gefundenen Transformationspunkte.

In der Tafel 2 wurden die für die einzelnen Gläser ermittelten Transformationstemperaturen zu einem Gesamtmittel zusammengefaßt. Die Abweichungen von diesem Gesamtmittel sind für die drei Laboratorien einzeln aufgeführt. Es zeigen sich dabei Maximalabweichungen, die nur in einem Falle etwas über $\pm 6^0$ hinausgehen. Die mittlere Abweichung vom Gesamtmittel¹⁷⁾ beträgt etwa $\pm 3^0$. In Anbetracht der Verschiedenartigkeit der angewandten Meßverfahren und der Unsicherheit in der Bestimmung eines Punktes als Schnitt zweier wenig gegeneinander geneigter Geraden darf man wohl die erzielte Übereinstimmung als sehr gut bezeichnen, sind doch die mittleren Abweichungen nicht viel größer als die zu erwartenden Fehler in der absoluten Temperaturmessung.

Daß außerdem die drei Meßreihen noch systematische Unterschiede aufweisen, sieht man aus den gemittelten Abweichungssummen¹⁸⁾ [vgl. Tabelle 2]. Diese Zahlen lassen erkennen, daß die Jenaer Messungen durchschnittlich um 2⁰ höher, die Berliner um 2⁰ tiefer als die Sheffielder Messungen liegen. Man darf diesen Befund in der Hauptsache wohl darauf zurückführen, daß die geprüften Glasstücke hinsichtlich der thermischen Vorgeschichte nicht völlig übereinstimmen¹⁹⁾, weniger auf andere Abweichungen, z. B. in der Erhitzungsgeschwindigkeit, denn Seddon, Tippett und Turner¹²⁾ fanden bei Aenderung der Erhitzungsgeschwindigkeit von 1⁰ bis 5⁰/min praktisch den gleichen Transformationspunkt.

5. Zusammenfassung.

Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchungen lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

Die Beobachtung der Aenderung des elektrischen Widerstandes oder der Länge eines einigermaßen gut gekühlten Glasstückes während der Erhitzung um etwa 4⁰/min liefert als praktisch hinreichend scharf definierten Schnitt zweier Geraden den Transformationspunkt mit einem Fehler, der im allgemeinen kleiner als $\pm 5^0$ ist.
(8470)

¹⁷⁾ Gemittelte Summe der absoluten Beträge der Abweichungen.

¹⁸⁾ Gebildet unter Berücksichtigung der Vorzeichen.

¹⁹⁾ Nach E. Berger, Glastechn. Ber., 8 (1930), S. 362 [vgl. auch E. Berger, Koll. Beihefte, 36 (1932), S. 8] sollte das am langsamsten abgekühlte Glas beim Wiedererhitzen den höchsten Transformationspunkt zeigen. Die Jenaer Versuchsstücke hatten die Beschaffenheit des wochenlang abgekühlten Plattenglases. Die Sheffielder Proben wurden etwa während 15 Stunden abgekühlt, die Berliner Messungen würden sich also auf noch schneller gekühltes Glas beziehen.