

- Transformationsbereich. In: O. Verf.: *Advances in Glass Technology*. New York: Plenum Press 1962 S. 442 bis 457. [Ref. Glastechn. Ber. 37 (1964) S. 152.]
- [35] KÄSTNER, S. und POHL, G.: Ein Beitrag zur Frage der vollständigen Erfassung des mechanischen Relaxationsverhaltens der Polymeren. *Kolloid-Z.* 191 (1963) S. 114 bis 123.
- [36] JENCKEL, E. und FÜHLES, J.: Nachlassen der Spannung mit der Zeit an Buna bei konstanter Dehnung. *J. makromol. Chem.* 1 (1944) S. 203.
- [37] GEFFCKEN, W. und JACOBSEN, A.: Elastische und plastische Spannungsdoppelbrechung von Gläsern im Kühlbereich. *Advances in Glass Technology*. New York: Plenum Press (1962) S. 467–487. [Ref. Glastechn. Ber. 36 (1963) S. 32.]
- [38] NOLLE, A.: Dynamic mechanical and electrical properties of viscoelastic materials. *J. Polymer Sci.* 5 (1950) S. 1.
- [39] KÄSTNER, S., SCHLOSSER, E. und POHL, G.: Vergleichende Untersuchungen zum dielektrischen und mechanischen Verhalten der amorphen Polymeren im Hauptrelaxationsgebiet. *Koll. Z.* 192 (1963) S. 21–28.
- [40] WALZEL, F.: Das dielektrische Verhalten anorganischer Gläser. Dipl.-Arb. Friedrich Schiller-Universität Jena 1956 (aus [19]).
- [41] FRÖHLICH, H.: Dielectric constant and dielectric loss. *Theory of Dielectrics*. Oxford: Clarendon Press 1963.
- [42] OWEN, A. E.: Electric conduction and dielectric relaxation in glass. In: J. E. BURKE: *Progress in ceramic science*. Vol. 3. Oxford: Pergamon Press 1963. S. 77. [Ref. Glastechn. Ber. 37 (1964) S. 405.]
- [43] YAGER, W. A.: Distribution of relaxation times in typical dielectrics. *J. appl. Phys.* 7 (1936) S. 434–450.
- [44] VON SCHWEIDLER, E. R.: Studien über die Anomalien im Verhalten der Dielektrika. *Ann. d. Phys.* 24 (1907) S. 711.
- [45] FERRY, J. D., FITZGERALD, E. R., GRANDINE, L. D. und WILLIAMS, M. L.: Temperature dependence of the elastic moduli. *Ind. Engng. Chem.* 44 (1952) S. 703–706.
- [46] ANDREWS, R. D.: Correlation of dynamic and static measurements on rubberlike materials. *Ind. Engng. Chem.* 44 (1952) S. 707–715.
- [47] COLE, K. S. und COLE, R. H.: Dispersion and absorption in dielectrics. *J. chem. Phys.* 9 (1941) S. 341–351.
- [48] BENNEWITZ, K. und RÖTGER, H.: Über den plastisch-elastischen Zustand. *Phys. Z.* 40 (1939) S. 416–428. [Ref. Glastechn. Ber. 17 (1939) S. 310.]
- [49] KUHN, W.: Relaxationsspektrum bei Systemen mit beliebig vielen, teils in Serie, teils parallel wirkenden, mit Reibung behafteten elastischen Zusammenhaltmechanismen. *Helv. Chimica Acta* 30 (1947) S. 1, 307, 464, 487, 839.
- [50] TER HAAR, D.: Phänomenologische Theorie des viscoelastischen Verhaltens. *Physica* 16 (1950) S. 719, 738, 839.
- [51] SIPS, R.: Mechanical behaviour of viscoelastic substances. *J. Polymer Sci.* 5 (1950) S. 69.
- [52] GROSS, B.: *Mathematical structure of the theories of viscoelasticity*. Paris: Hermann 1953.
- [53] FERRY, J. D.: Mechanical properties of organic substances. *J. Amer. chem. Soc.* 72 (1950) S. 3746.
- [54] SIPS, R.: Generalized theory of deformation of viscoelastic substances. *J. Polymer Sci.* 7 (1951) S. 191.
- [55] PROCTOR, T. M. und SUTTON, P. M.: Space-charge development in glass. *J. Amer. ceram. Soc.* 43 (1960) S. 173–179. [Ref. Glastechn. Ber. 34 (1961) S. 225.]
PROCTOR, T. M. und SUTTON, P. M.: Space-charge and electrode polarization in glass. Part I. *J. Amer. ceram. Soc.* 47 (1964) S. 188–194.
SUTTON, P. M.: Space-charge and electrode polarization in glass. Part II. *J. Amer. ceram. Soc.* 47 (1964) S. 219 bis 230.
- [56] SNOW, E. H. und GIBBS, P.: Dielectric loss due to impurity cation migration in α -quartz. *J. appl. Phys.* 35 (1964) S. 2368–2374.
- [57] STEVELS, J. M.: Dielektrische Verluste des Glases. *Glastechn. Ber.* 26 (1953) S. 227–231.
- [58] FRISCHAT, G. H. und OEL, H. J.: Transportvorgänge in glasigem und kristallinem $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$. *Glastechn. Ber.* 39 (1966) S. 50–61.
- [59] COENEN, M.: Schwingungsdämpfung und Struktur von Gläsern des Systems LiF-Bef_2 . *Glastechn. Ber.* 35 (1962) S. 425–431.
- [60] JAGDT, R.: Untersuchungen von Relaxationserscheinungen an Alkali-Silikat-Gläsern. *Glastechn. Ber.* 33 (1960) S. 10–19.
- [61] ALERS, G. A.: Internal friction of quartz. *J. appl. Phys.* 24 (1953) S. 324–331. (44421)

DK 536.5:541.121:536.74:541.11:666.11.01

Temperaturbegriff und Temperaturmessung bei Gläsern

Von BRIGITTE ECKSTEIN, Aachen

(Mitteilung aus dem Institut für Mineralogie und Lagerstättenlehre der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule, Aachen)

(Eingegangen am 12. November 1965)

Die Bedeutung von Temperaturen und temperaturartigen Parametern in ungleichgewichtigen Systemen, wie Gläsern, wird diskutiert. Es wird auf eine durch Ungleichgewichte bedingte Fehlerquelle bei Temperaturmessungen im Bereich höherer Temperaturen hingewiesen und eine Möglichkeit zur Vermeidung von Fehlmessungen angegeben.

Die Beschreibung des Zustands eines Systems durch Angabe seiner Temperatur ist in der physikalischen Praxis so geläufig, daß im allgemeinen wider besseres Wissen angenommen wird, daß jedes hinreichend große System durch Temperaturangaben beschreibbar sei. Mit größter Selbstverständlichkeit übersetzt man den Zeigerausschlag des mit einem Thermoelement verbundenen Millivoltmeters in die Temperaturangabe des untersuchten Körpers — d. h. man identifiziert die Temperatur eines Meßobjekts mit der Temperatur eines mit ihm — im besten und durchaus nicht immer realisierten Fall — im thermischen Gleichgewicht befindlichen schwarzen Körpers. Zugleich wird diese Temperaturangabe in Vorstellungen über die Eigenschaften des so temperierten Körpers übersetzt — etwa hinsichtlich Dampfdruck, Reaktivität, Anregungszustand, Fehlorderungsgrad, Diffusionskoeffizienten usw.

Im strengen Sinn der Thermodynamik kommt jedoch vielen Meßobjekten der Physik eine Temperatur überhaupt nicht zu. Typische Ungleichgewichtssysteme, auf die der normale Temperaturbegriff nicht ohne weiteres anwendbar ist, sind die Gläser. Die Interpretation der Anzeige eines Temperaturmeßgeräts als Angabe der Temperatur des Glases führt dabei nicht nur zu theoretischen Fehlschlüssen, sondern mitunter auch zu falscher Einschätzung der physikalischen Eigenschaften des Meßobjekts. Die inkorrekte Anwendung des Temperaturbegriffs auf Systeme im Glaszustand hat zu beträchtlichen Mißverständnissen und Umwegen in der Theorie der Gläser geführt.

Im folgenden sollen daher Bedeutung und Inhalt von Temperaturbegriff und Temperaturangabe bei Systemen im Glaszustand diskutiert werden.

1. Bedeutung und Inhalt des Temperaturbegriffs

Der Begriff der Temperatur eines Systems beruht auf der Annahme thermodynamischen Gleichgewichts und setzt damit die Gültigkeit des Gleichverteilungssatzes in einer erweiterten Form voraus¹⁾. Die Anregungszustände der einzelnen Freiheitsgrade des Systems sind gemäß einer Boltzmann-Funktion besetzt, was zu einem Energieinhalt $\frac{1}{2} kT$ pro Freiheitsgrad der ungeordneten Bewegung bzw. zu Dissoziations-, Ionisierungs- und Fehlorderungsgraden $x \approx A \exp -f(E)/kT$ für hinreichend kleine x führt²⁾, wobei $f(E)$ ($E =$ Aktivierungsenergie) je nach „Reaktions“-typ durch E , $E/2$ usw. gegeben ist (z. B. $f(E) = E/2$ für Frenkel-Fehlordnung oder für Ionisierungsgrad). Im thermodynamischen Gleichgewicht entspricht der Energieinhalt sämtlicher thermisch anregbarer Freiheitsgrade dem gleichen Wert für T , und T repräsentiert die Temperatur des Systems. Durch Angabe von zwei der drei Größen p , V und T — bei vorgegebener Zusammensetzung und Menge — ist der Zustand des Systems vollständig beschrieben.

Das Gleichgewicht zwischen den Freiheitsgraden des Systems setzt offenbar eine hinreichend enge Kopplung zwischen ihnen voraus. Ist die Kopplung schwach, so kann, ausgehend von einem Gleichgewicht, durch geeignete Energiezu- bzw. -abfuhr der Energieinhalt einzelner Freiheitsgrade verändert werden. Es sind metastabile Ungleichgewichtszustände erreichbar, bei denen die den einzelnen Freiheitsgraden zukommenden Partialzustände nicht mehr übereinstimmen. Das System zerfällt gewissermaßen in Teilsysteme unterschiedlicher Zustände, wobei im besten Fall jedes Teilsystem in sich einem thermodynamischen Gleichgewicht entspricht und damit durch eine „Partialtemperatur“ und die allen Teilsystemen gemeinsamen Größen Druck und Volumen beschreibbar ist³⁾. Der Temperaturbegriff wird gewissermaßen auf den Energieinhalt eines einzelnen Freiheitsgrads angewandt; das Gesamtsystem ist nicht-isotherm.

Als Partialtemperatur soll damit die Temperatur bezeichnet werden, die ein korrespondierendes System im thermodynamischen Gleichgewicht hat, bei dem der Partialzustand des betrachteten Freiheitsgrads mit dessen Zustand im Ungleichgewichtssystem übereinstimmt. Eine Partialtemperatur kommt also einem Freiheitsgrad nur dann zu, wenn der Zustand dieses Freiheitsgrads mit dem in einem Gleichgewichtssystem bei gleichem Druck übereinstimmt; die Temperatur dieses Gleichgewichtssystems bestimmt die Partialtemperatur des Freiheitsgrades. Offenbar sind auch Partialzustände möglich, die bei keiner Temperatur als Partialzustand eines Gleichgewichtssystems auftreten können; diesen ist eine Partialtemperatur nicht zuzuordnen (Beispiele: Zerkleinerungsgrad, polykristalline Korngröße oder Versetzungsdichte eines kristallinen Materials, die nicht durch temperaturartige Parameter beschreibbar sind).

¹⁾ Hiermit wird der Bereich der klassischen Physik vorausgesetzt, was aber die prinzipielle Gültigkeit der folgenden Überlegungen nicht einschränkt (Ersatz der Boltzmann- durch Fermi- bzw. Bose-Statistik).

²⁾ Streng $x \approx A' F(T) \exp -f(E)/kT$, wobei jedoch die im allgemeinen schwache Temperaturfunktion $F(T)$ ($T^{1/2}$, T , $T^{5/2}$ oder entsprechendes) meist in die Konstante A einbezogen werden kann.

³⁾ Nur in Sonderfällen werden diese Teilsysteme von unterschiedlichen stofflichen Teilen des Systems getragen — z. B. bilden beim nicht-isothermen Plasma Ionen und Neutralatome das eine, freie Elektronen das andere unterschiedlich temperierte Teilsystem. Normalerweise fungieren als Teilsysteme jedoch verschiedene Freiheitsgrade einer stofflich einheitlichen Substanz.

Andererseits können in gewissen ungleichgewichtigen Systemen bestimmte Partialzustände nur wenig von Gleichgewichtspartialzuständen abweichen. Zum Beispiel dürfte eine eingefrorene Überkonzentration von Punktdefekten das Schwingungsspektrum der Gitterschwingungen eines Kristalls geringfügig modifizieren. Das Schwingungsspektrum stimmt dann mit dem eines korrespondierenden gleichgewichtigen Kristalls nicht exakt, jedoch angenähert überein. Es erscheint daher zulässig, bei hinreichend kleinen Abweichungen die Temperatur des entsprechenden gleichgewichtigen Kristalls als „Fiktivtemperatur“ der Gitterschwingungen des fehlordnungsübersättigten Kristalls einzuführen. Während die Partialtemperaturen noch thermodynamisch fundiert sind, stellen die Fiktivtemperaturen rein pragmatische Größen dar, deren Einführung zur Beschreibung der Zustände kondensierter Medien jedoch trotz der mangelnden theoretischen Fundierung zweckmäßig sein dürfte.

Im allgemeinen Sprachgebrauch der Physik wird als „Temperatur“ eines ungleichgewichtigen materiellen Systems, z. B. eines Glases, die Temperatur eines schwarzen Körpers (angenähert etwa durch die Lötstelle des Thermoelements) im thermischen Gleichgewicht mit dem System betrachtet. Diese Temperatur wäre sinnvoll als „phänomenologische“ Temperatur des Systems zu bezeichnen; im allgemeinen stimmt sie mit der Partialtemperatur der thermischen Translation bzw. Schwingungen überein, die tatsächlich den für das globale physikalische Verhalten wichtigsten thermischen Freiheitsgrad darstellen.

Zusammenfassend folgt aus den bisherigen Überlegungen, daß die vertraute einfache Beschreibung eines Systems durch zwei der drei Zustandsgrößen p , V und T auf der engen Kopplung aller thermischen Freiheitsgrade beruht. Bei ungenügender Kopplung können im günstigsten Fall mehrere Partialtemperaturen auftreten, so daß bei einem Aufspalten in n entkoppelte Partialzustände das System durch $n + 1$ der Angaben der n Partialtemperaturen, des Drucks und des Volumens vollständig beschrieben ist. Der Vorteil der Partialtemperaturen besteht also darin, daß sie die vollständige Beschreibung des ungleichgewichtigen Systems in enger Anlehnung an die Beschreibung von Gleichgewichtssystemen gestatten; die Partialtemperaturen fungieren als zusätzliche Zustandsparameter des ungleichgewichtigen Systems. Die Beschreibung mit Fiktivtemperaturen gibt eine analoge, allerdings nur annähernde statt vollständige Beschreibung des ungleichgewichtigen Systems, wobei die einzelnen Partialzustände nicht mehr exakt mit Partialzuständen eines Gleichgewichtssystems übereinstimmen.

Ein paar Beispiele durch Partial- bzw. Fiktivtemperaturen beschreibbarer Systeme mögen zur Erläuterung dienen:

Als klassisches System der Partialtemperaturen erscheint das Plasma, bei dem Grundgas und freie Elektronen so weit entkoppelt sein können, daß die Elektronentemperatur (Partialtemperatur der ungeordneten Bewegung der Elektronen) stationär um viele 100 grd über der Partialtemperatur (Translationstemperatur) des Neutralglases liegen kann.

Obgleich kristalline Medien normalerweise so behandelt werden, als wären sie gleichgewichtige Systeme, dürften Kristalle im thermodynamischen Gleichgewicht sehr selten realisiert sein. Von eingefrorenen Fremdstoff-

ungleichgewichtigen (Ungleichgewicht bezüglich des Partialdrucks angrenzender Fremdphasen) soll dabei noch vollständig abgesehen werden. Jeder nicht nach aufwendigen Spezialverfahren gezüchtete Kristall enthält Versetzungen und ist damit in einem nicht durch Temperaturen beschreibbaren Ungleichgewicht. Das Ungleichgewicht bei zerteiltem bzw. polykristallinem Material wurde bereits erwähnt. Dazu treten unterschiedliche Freiheitsgrade der Eigenfehlordnung, die beim Abschrecken bzw. bei mechanischer Deformation des Kristalls auf unterschiedlichen Fehlordnungstemperaturen eingefroren werden. Damit ist der Kristall ein kompliziertes nicht-isothermes System, dessen Eigenschaften durch Druck, Volumen und „Temperatur“ (phänomenologische Temperatur) durchaus nicht vollständig beschrieben sind. Bei vorgegebenen Werten dieser Parameter können bestimmte Materialeigenschaften des Festkörpers in Abhängigkeit von der Vorgeschichte, d. h. vom gesamten Satz der vorgeschichtsbedingten Partialtemperaturen, um mehrere Größenordnungen variieren. Unter anderem sind Diffusionskoeffizienten, Leitvermögen und Dichte der ungleichgewichtigen Kristalle durch die phänomenologische Temperatur nicht eindeutig bestimmt.

Auch die Dichte der Gläser ist bekanntlich keine eindeutige Funktion der phänomenologischen Temperatur, sondern von der Vorgeschichte, speziell der thermischen Vorbehandlung und den dadurch eingestellten Ungleichgewichtszuständen, abhängig. Bei der normalen Herstellung eines Glases durch Abkühlen einer Schmelze wird je nach Abkühlungsgeschwindigkeit die einer bestimmten (phänomenologischen) Temperatur nahe der sogenannten Transformationstemperatur entsprechende Schmelzstruktur eingefroren. Durch nachträgliches Tempern — Stabilisation des Glases — kann diese eingefrorene Struktur noch etwas variiert werden. Die Temperatur, bei der die eingefrorene Struktur im metastabilen Gleichgewicht wäre, erscheint damit als zusätzlicher Zustandsparameter glasiger Systeme. Es läßt sich zeigen, daß auch diese (Fiktiv-)Temperatur als Fehlordnungstemperatur interpretierbar ist⁴⁾.

Auf Grund der geringen Kopplung zwischen struktureller Fehlordnung und thermischen Gitterschwingungen können in nicht zu hoch temperierten festen Medien außerordentlich langlebige Fehlordnungsgleichgewichte auftreten (phänomenologische Temperaturen unterhalb etwa $0,9 T_E$ bzw. $0,9 T_S$, wobei T_E die Transformationstemperatur des Glases, T_S die Schmelztemperatur des Kristalls darstellt). Ein derartiges einmal eingestelltes Fehlordnungsgleichgewicht wird sich — solange die phänomenologische Temperatur unter diesen Werten bleibt — nicht mehr ändern. Bei einem Absenken der phänomenologischen Temperatur bleiben die entsprechenden Partial- bzw. Fiktivtemperaturen gewissermaßen auf den höheren Werten stehen, das System als Ganzes kann in endlichen Zeiten dem Nullpunkt der absoluten Temperatur nicht angenähert werden.

Die Verkennung dieser Tatsache hat zu dem Mißverständnis geführt, daß „Gläser nicht dem dritten Hauptsatz der Thermodynamik genügen“ — eine Behauptung, die auch heute noch mitunter vertreten wird. De facto genügt jedes System bei Annäherung an den

absoluten Nullpunkt dem dritten Hauptsatz, wobei jedoch alle Partialtemperaturen dem Nullpunkt angenähert werden müssen. Lediglich die irrtümliche Identifizierung der phänomenologischen Temperatur der Gläser mit der (thermodynamischen) Temperatur — der Temperatur eines Gleichgewichtssystems — täuschte einen scheinbaren Widerspruch zum dritten Hauptsatz vor. — Gerade die Diskussionen über das angebliche Versagen des dritten Hauptsatzes bei Gläsern zeigen, wie wichtig die Klärung des Temperaturbegriffs in Nicht-Gleichgewichtssystemen ist.

2. Temperaturangabe bei Systemen im Glaszustand

Besondere praktische Bedeutung haben Ungleichgewichte in diathermanen⁵⁾ festen Medien in Kontakt mit Strahlungsfeldern nicht zu tiefer Temperatur bzw. effektiver Temperatur⁶⁾. Werden ein diathermanes Medium und ein schwarzer Körper in ein abweichend temperiertes Strahlungsfeld gebracht, so stellen sich nicht-stationäre, relativ langlebige Ungleichgewichte ein, die zu Meßfehlern bei Temperaturmessungen Anlaß geben können. Die Ungleichgewichte sind um so langlebiger, je näher das Medium dem Idealfall des absolut diathermanen Mediums kommt; letzteres hätte überhaupt keine Kopplung mit dem Strahlungsfeld und könnte daher stationär auf seinem Ausgangszustand verbleiben. Jedes materielle „diathermane“ Medium ist jedoch nur sehr unvollständig diatherman, es hat zumindest im Ultravioletten und Infraroten Absorptionsgebiete, durch die eine endliche Kopplung an das Strahlungsfeld bewirkt wird.

Unter der — meist nicht erfüllten — Annahme, daß die absorbierte Energie gemäß dem Gleichverteilungssatz auf sämtliche Freiheitsgrade verteilt wird, setzt sich das Medium schließlich mit dem Strahlungsfeld ins thermodynamische Gleichgewicht. Die Annäherung an das Gleichgewicht erfolgt dabei offenbar um so schneller, je breiter die Absorptionsgebiete sind, je höher die Energiedichte des Feldes in den absorbierbaren Spektralbereichen und je enger die Kopplung zwischen den primär Strahlungsenergie absorbierenden und den übrigen Freiheitsgraden des Mediums ist.

Ein schwarzer Körper ist eng mit dem Strahlungsfeld gekoppelt und stellt sich in relativ kurzer Zeit mit dem Feld ins thermische bzw. — bei schwarzen Strahlungsfeldern — ins thermodynamische Gleichgewicht. Einer Zustandsänderung des Strahlungsfeldes folgt er entsprechend mit wesentlich geringerer Trägheit als das diathermane Medium. Für die Praxis der Temperaturmessung bedeutet das offenbar Folgendes:

Vorgegeben ist ein Ofen, der das — im wesentlichen schwarze — Strahlungsfeld erzeugt; in ihm befindet sich ein diathermaner fester Körper (z. B. eine Glasprobe), dessen Eigenschaften bei variiert erhöhter (phänomenologischer) Temperatur gemessen werden sollen, und ein Thermoelement bzw. Widerstandsthermometer als Temperaturmeßeinrichtung. Die Temperatur des Mediums soll durch Variation der Stromstärke im Ofen variiert werden. Einer Zustandsänderung des Strahlungsfeldes folgt das Thermoelement als schwarzer Körper mit geringer, das diathermane Medium mit wesentlich größerer Verzögerung. Ist nach

⁵⁾ Diatherman = durchlässig für Wärmestrahlen.

⁶⁾ Die „effektive“ Temperatur eines nicht-schwarzen Strahlungsfeldes, die am längsten benutzte Fiktivtemperatur, ist als die Temperatur eines schwarzen Strahlungsfeldes gleicher Gesamtenergiedichte definiert.

⁴⁾ ECKSTEIN, B.: Zur Beschreibung von Glaszuständen durch fiktive Temperaturen. Glastechn. Ber. 36 (1963) H. 9, S. 371–376.

Einstellung einer neuen Ofentemperatur bzw. Einbringen der kalten Probe in den heißen Ofen der Ausschlag des Thermoelements konstant geworden, so bedeutet das zwar Gleichgewicht zwischen Thermoelement und Ofen, jedoch nicht notwendig Gleichgewicht mit der Probe. Es besteht anhand von Versuchen Grund zu der Annahme, daß z. B. Quarzproben von einigen Gramm Masse in Keramikprobenhaltern bei mäßig schnellen Temperaturänderungen nahe der Schmelztemperatur das neue Gleichgewicht mit dem Ofen mit Verzögerungen von mindestens 20 min annehmen. Ähnliches gilt für Steinsalz bei einigen 100 °C. Die materialspezifische zeitliche Verzögerung des Aufheizens wird in der Differentialthermoanalyse als Analysenverfahren ausgenutzt.

Der genaue zeitliche Temperaturverlauf in der Probe hängt dabei u. a. von den Probenabmessungen, dem Absorptionsspektrum der Probe, dem über Probenhalterung und Thermoelement einfließenden Energiestrom und ähnlichen Faktoren ab. Da eine Möglichkeit zur direkten Temperaturmessung der Probe — statt der Messung der Temperatur der Lötstelle des Thermoelements — nicht besteht, kann der zeitliche Verlauf der wahren (phänomenologischen) Probentemperatur nicht bestimmt werden. Es ist evident, daß damit Aussagen etwa über den Verlauf von Sinterungserscheinungen, die zeitliche Verzögerung von polymorphen Umwandlungen, Schmelzpunktsüberschreitungen u. ä. nur mit großer Vorsicht aufzunehmen sind.

Die zeitliche Verzögerung in der Aufheizung der Probe kann durch gewisse experimentelle Kunstgriffe weitgehend herabgesetzt werden. Es liegt nahe, das diathermane Medium durch zumindest örtliches Aufbringen metallischer Schichten, eventuell mit einem zusätzlichen Rußüberzug, fester an das Strahlungsfeld zu koppeln. Bei kleinen Probenabmessungen wird die von einem derartigen Überzug absorbierte Energie durch Wärmeleitung in nicht zu langer Zeit an die Probe weitergegeben. Die Lötstelle des Thermoelements sollte dabei unmittelbar mit diesem Überzug in Kontakt gebracht werden. Bei Wärmeleitungswegen von etwa 1 mm dürfte die Probe innerhalb etwa 5 min nach Erreichen einer konstanten Thermospannung die vom Thermoelement angezeigte Temperatur als phänomenologische Temperatur (Temperatur der Gitterschwingungen) angenommen haben. Derartige Sicherheitszeiten sind im Experiment normalerweise noch tragbar, sie setzen allerdings relativ geringe Probenabmessungen voraus. Entsprechende Zeiten ergeben sich für diathermane

Schmelzen in metallischen Tiegeln, wenn die Probenmenge gering und ein zusätzlicher Wärmeaustausch durch Konvektion möglich ist (Viskosität der Schmelze).

Ist das Aufbringen derartiger Überzüge auf die Proben nicht möglich, so sollte wenigstens versucht werden, die Energieübertragung aus dem Strahlungsfeld durch zusätzliche Wärmeleitung von gut absorbierenden Metallteilen her zu verbessern. Temperaturangaben bei nur durch ihre Eigenabsorption aufgeheizten diathermanen Medien bzw. bei zu groß dimensionierten Proben (besonders gefährlich bei schlechter Wärmeleitung) sind ausgesprochen problematisch und offenbar nur dann auch nur angenähert zuverlässig, wenn durch sehr langsames Aufheizen bzw. Abkühlen die möglichen Ungleichgewichte zwischen Strahlungsfeld und Probe gering gehalten werden.

3. Zusammenfassung

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß Gläser als ungleichgewichtige Systeme in günstigen Fällen durch Einführung zusätzlicher temperaturartiger Parameter zwar nicht vollständig, aber doch mit weitgehender Annäherung beschreibbar werden. Die den einzelnen Freiheitsgraden zukommenden Partial- bzw. Fiktivtemperaturen folgen nur teilweise von außen aufgezungenen Zustandsänderungen; Differenzen von mehreren 100 grd zwischen den einzelnen Partialtemperaturen des Systems sind metastabil möglich. Der normalerweise als „Temperatur“ eines Glases bezeichnete Parameter ist die phänomenologische Temperatur und stimmt im wesentlichen mit der Temperatur der thermischen Schwingungen überein. Diese kann die Fiktivtemperatur der eingefrorenen Struktur um viele 100 grd unterschreiten.

Meßtechnische Bedeutung für die Gläser haben die nicht-stationären Ungleichgewichte zwischen diathermanen Medien, Strahlungsfeldern und zur Temperaturmessung dienenden schwarzen Körpern. Es können sich bei Änderungen der Ofentemperatur beträchtliche zeitliche Verzögerungen in der Temperatureinstellung von Thermoelement und Probe ergeben. Da meist die Temperatur eines im Meßraum befindlichen schwarzen Körpers, nicht die der Probe selbst gemessen wird, sind Fehlinterpretationen besonders für den zeitlichen Verlauf temperaturbedingter Prozesse an den Proben möglich. Um sie zu vermeiden, sollte bei entsprechenden Messungen die Kopplung mit dem Strahlungsfeld durch Metallkörper im thermischen Kontakt mit der Probe verbessert werden. (43 132)

DK 543.273:546.226:666.112.3

Beiträge zur Sulfatbestimmung in Kalk-Natron-Gläsern durch Verbrennung im Sauerstoffstrom *)

Von FRANZ GEBHARDT und ALBERT SISTERMANNS, Aachen

(Mitteilung aus dem Zentrallaboratorium der Vereinigten Glaswerke Aachen)

(Eingegangen am 25. Mai 1966)

Die auf den Gehalt an Schwefeltrioxid zu untersuchende Glasprobe wird unter Zusatz eines Eisen-Zinn-Gemisches als Reduktions- und Flußmittel im trockenen Sauerstoffstrom auf 1350 °C erhitzt. Das hierbei entstehende Schwefeldioxid wird entweder in eine Wasserstoffperoxidlösung geleitet und anschließend mit Natronlauge potentiometrisch titriert oder aber in Wasser geleitet und jodometrisch bestimmt.

1. Problemstellung

Die Sulfatbestimmung in Gläsern erfolgt normalerweise durch Fällung als Bariumsulfat. Die Schwierigkeiten und der große Zeitbedarf der Methode sind be-

kannt. Daher wurde eine Bestimmungsmethode gesucht, die eine größere Genauigkeit aufweist und schneller durchführbar ist.

*) Vorgetragen vor dem Unterausschuß Glasanalyse im Fachausschuß I der DGG am 18. 5. 66 in Weiden (Oberpfalz).