

Werk

Titel: Probleme der Glasforschung II

Untertitel: normale Gläser für wissenschaftliche und technische Zwecke

Autor: Zschimmer , E.

Ort: Berlin

Jahr: 1918

PURL: https://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?34557155X_0006 | LOG_0433

Kontakt/Contact

Digizeitschriften e.V.
SUB Göttingen
Platz der Göttinger Sieben 1
37073 Göttingen

✉ info@digizeitschriften.de

regelmäßigen Lichtwechsels nicht günstig zu sein, da die äußersten Satelliten den beständigsten Lichtwechsel, die inneren dagegen sehr veränderliche Lichtkurven haben.

Gegen die *Fleckenhypothese* kann ein Einwurf gemacht werden, der auf den ersten Blick sehr schwerwiegend erscheint. Die Zunahme der Helligkeit vom Minimum zum Maximum verläuft in einigen extremen Fällen des δ Cephei-Typus (bei einigen Antalgolsternen) so steil, daß es kaum möglich erscheinen möchte, sie durch die Annahme einer rotierenden Kugel mit einer physikalisch plausibeln ungleichförmigen Helligkeitsverteilung darzustellen. Die Frage hat Russell¹⁾ mit besonderer Rücksicht auf die Helligkeitsschwankungen der kleinen Planeten und der Satelliten analytisch behandelt. Quantitative Schlüsse sind jedoch von ihm nicht gezogen worden. Ich habe daher vor kurzem die Frage empirisch an einem Modell mittels lichtelektrischer Messungen untersucht und gefunden, daß alle bisher beobachteten, gut begründeten mittleren Lichtkurven von δ Cephei- und verwandter Art durch konstante helle Flecken auf einer rotierenden Kugel reproduziert werden können, wenn man entsprechend der Wirkung einer absorbierenden Atmosphäre die künstliche Beleuchtung der Kugel nach dem Rande abnehmen läßt²⁾. Näheres hierüber wird in den astronomischen Nachrichten mitgeteilt werden.

Außer dem δ Cephei-Problem behandelt die Veröffentlichung noch die Lichtschwankungen des Planeten Mars, deren Periode die Rotationszeit des Planeten ist, ferner die Helligkeit der Planeten Jupiter und Saturn, die zur Prüfung der Sonnenhelligkeit gedient haben³⁾, und einige andere Fragen. Der Beobachtungsapparat, das Meßverfahren und die Auswertung der Messungen sind im ersten Abschnitt der Veröffentlichung ausführlich erörtert.

Probleme der Glasforschung II.

Von Dr. E. Zschimmer, Jena.

Normale Gläser für wissenschaftliche und technische Zwecke.

Normale Gläser setzen normale Ansprüche an ihre Beschaffenheit voraus. Wer ein für seine

¹⁾ Astrophys. Journal 24, 1.

²⁾ Da nach der skizzierten Vorstellung die photometrisch wirksamsten Schichten der hellen Gebiete tiefer liegen müssen als die der dunklen, so kommt neben der nach dem Rande der mittleren Sternhemisphäre wachsenden Absorption der Atmosphäre noch ein weiterer Einfluß in Betracht, der von der Projektion der höher gelegenen photometrisch wirksamsten Schichten der Umgebung eines hellen Gebietes auf dieses herührt. Hierdurch muß ebenso wie durch die Absorption die Lichtkurve steiler werden. Wie bei einigen Antalgolsternen beobachteten sehr schnellen Veränderungen der Lichtkurve, die auf sehr schnelle Änderungen der Helligkeitsverteilung hinweisen, können auf die obige Weise natürlich nicht dargestellt werden.

³⁾ Naturwissenschaften 6, 133, 1918.

Zwecke möglichst geeignetes Glas wünscht, muß möglichst bestimmt angeben, welche Mindestleistung das Glas erfüllen soll; dazu gehört physikalische Chemie. Mit der genauen Erforschung der Vorgänge beim Gebrauch der Gläser und daraus folgenden exakten Bestimmung der normalen Ansprüche beginnt die neuere Glasschmelzkunst, deren Wurzeln auf die Versuche des genialen Optikers *Fraunhofer* zurückreichen.

Fraunhofers Technik, große Fernrohlinsen herzustellen, wanderte nach Frankreich aus, eine Pariser Glashütte übernahm das Erbe deutscher Wissenschaft. Sein Gedanke, dem Glase neue, für die gesteigerte Wirkung der optischen Instrumente berechnete Eigenschaften zu erteilen, wurde 1834 von dem englischen Pfarrer *Harcourt* mit bewundernswerter Zähigkeit weiter verfolgt. Aber trotz der Mitwirkung des Physikers *Stokes*, mit dem sich *Harcourt* 1862 befreundete, blieben die interessanten Schmelzversuche ohne technischen Erfolg; sie fanden in englischen Zeitschriften ein ehrenvolles Begräbnis. Wie im kleinen, so im großen: auch die Hüttentechniker brachten in früherer Zeit hier und dort eine neue, eigenartig zusammengesetzte Schmelze hervor. *Maës* in Clichy zeigte 1851 ein Glas von der merkwürdigen Zusammensetzung 56 % SiO_2 , 7 % B_2O_3 , 17 % K_2O , 2 % CaO , 14 % ZnO , 4 % PbO auf der Londoner Gewerbeausstellung, aus dem er Gefäße und Platten zur Anfertigung optischer Linsen herstellte. Doch den Hüttenversuchen war nur ein papiernes Fortleben in den Lehrbüchern der Glasindustrie beschieden¹⁾. Ihre Urheber schossen ins Blaue, da ihren Versuchen das wissenschaftlich begründete technische Ziel fehlte.

Wohl ist es möglich, daß jemand einmal einen guten Zufallstreffer macht, wenn er aus ungewöhnlichen Stoffen ein „schönes Glas“ zusammengeschmolzen hat, aber ein solcher Erfolg ist doch sehr unwahrscheinlich. Auch *Schott* hatte das erfahren müssen, als er sein erstes Lithiumglas an *Abbe* schickte, der ihm nur mitteilen konnte, daß es für die Optik wertlos sei, war als die bekannten Krongläser. Technischen Sinn, d. h. den Sinn einer neuen Erfindung, können Schmelzversuche erst haben, wenn der Erfinder ein klar bestimmtes Ziel im Auge hat; man kann sagen, daß der Inbegriff aller neuen Ziele der Glasschmelzkunst in dem Gedanken eingeschlossen liegt: *Spezialgläser für wissenschaftliche und technische Zwecke* zu schaffen. Ein deutscher Gelehrter, der Direktor der Sternwarte und Kaiserlichen Normal-Eichungs-Kommission, *Wilhelm Förster*, erkannte, wie wichtig es sei, den Zusammenhang zwischen den physikalischen Eigenschaften und der chemischen Zusammensetzung des Glases streng wissenschaftlich zu erforschen. In einer Denkschrift vom Dezember 1880 verlangte er die Gründung eines staatlichen Laboratoriums, in welchem optische Gläser und — was hier besonders interes-

¹⁾ *Benrath*: Die Glasfabrikation. Vieweg, Braunschweig 1875.

sirt — ein Normalglas für Quecksilberthermometer zu wissenschaftlichen Zwecken gefunden werden sollten. Inzwischen aber hatten *Abbe* und *Schott* in Jena schon Gläser mit neuen optischen Eigenschaften fertig gebracht; die Anregung *Försters* fiel auf fruchtbaren Boden. Der preussische Staat unterstützte das Unternehmen der beiden Erfinder, die 1884 das Jenaer Glaswerk in Betrieb setzten¹⁾. Dessen Aufgabe ist bis heute die Schaffung neuer Glasarten für besondere Anwendungsgebiete der Wissenschaft und Technik geblieben.

Das bekannte „Jenaer Normalglas 16 III für Thermometer“ war der erste praktische Erfolg. Es bedeutet deshalb einen unverrückbaren Markstein in der Geschichte der Glasindustrie, weil es das erste lebensfähige Kind der technischen Naturforschung auf diesem Gebiete gewesen ist, eine Frucht des grundsätzlich neuen Verfahrens: durch exakte Erforschung der Vorgänge beim Gebrauch die Mindestansprüche an ein besonders geeignetes Glas zu finden; um die Schmelzkunst anzuregen, ein solches Glas hervorzubringen. Die früher erwähnten²⁾ „technischen Leistungskonstanten“ sind es vornehmlich, in denen die Ansprüche zum Ausdruck kommen; beim Jenaer Normalglas war die Verminderung der Depressionskonstante des Thermometers das Ziel der Versuche.

Alle Gläser zeigen in mehr oder weniger starkem Maße sowohl mechanische als auch thermische Nachwirkungen. Ändert man gewaltsam ihre Form, so kehrt das Glas nach Entfernung des Zuges oder Druckes, der die Formänderung hervorbrachte, nicht sofort in den Ausgangszustand zurück, es bleibt ein Rest der Formänderung bestehen, der erst nach längerer Zeit verschwindet. Verwickelt werden die Verhältnisse beim Glase, wenn die Änderung der Form durch Temperaturwechsel hervorgebracht wird, besonders deshalb, weil das Glas unter dem Einfluß der Temperatur aus dem starr-elastischen in den dünnflüssigen Zustand stetig übergeht. Ein erweichtes Glasstück behält beim Erkalten Spannungen, also Formänderungen im Sinne einer inhomogenen Verteilung der Dichte, die sich erst nach Jahren zum Teil selbsttätig ausgleichen, zum Teil erst durch das sogenannte Nachkühlen oder künstliche Altern des gespannten Glasstücks verschwinden. Beim Thermometer überlagern sich nun diese von der Arbeit des Glasbläfers herrührenden „versteinigten Spannungen“ (*Schott*) und die im Gebrauch des Thermometers auftretenden vorübergehenden Spannungen; beide gleichen sich mit der Zeit aus. Da aber ein Thermometer häufig er-

wärmt und abgekühlt wird, so zeigt es, genau genommen, immer falsch, denn man weiß nie, in welchem Zustande der Formänderung das Quecksilbergemäß gegenüber dem ursprünglichen Zustande bei der Eichung sich augenblicklich befindet. Jahrzehnte hindurch haben die Physiker das merkwürdige Verhalten der Glaskthermometer sorgfältig beobachtet, wobei hauptsächlich folgende Arten der thermischen Nachwirkung zu unterscheiden sind:

1. Erhitzt man ein Thermometer auf mäßig hohe Temperatur (z. B. 100°) und läßt es ziemlich rasch erkalten (etwa aus dem siedenden Wasser in die Luft bringt), dann bleibt das Quecksilbergemäß erweitert gegenüber seinem früheren Volumen bei niedriger Temperatur. Die Standhöhe des Quecksilbers fällt also unter den vorher im Eisbade angebrachten Nullstrich: der Eispunkt senkt sich. Man nennt diese Erscheinung die „Depression des Eispunktes“. — Die Depression wächst mit zunehmendem Alter des Thermometers, anfangs schneller, dann langsamer, bis zu einem hinreichend konstanten Werte. Der erreichte maximale Wert der Senkung des Eispunktes nach vorübergehender Erwärmung auf 100° und schnellem Erkalten heißt die „Depressionskonstante“ des Thermometers. Unter gleichen Umständen ist diese zugleich eine charakteristische Konstante der betreffenden Glasart.

2. Wenn man ein neu angefertigtes Thermometer ruhen läßt, es also nur den Schwankungen der Lufttemperatur aussetzt, so zieht sich das als Quecksilberbehälter dienende Glasgefäß fortgesetzt ein wenig zusammen. Infolgedessen hebt sich die einer bestimmten Temperatur entsprechende Standhöhe des Quecksilbers mit dem Alter. Man kann den Verlauf der Erscheinung verfolgen, indem man von Zeit zu Zeit die Lage des Nullpunktes im Eisbade beobachtet. Es zeigt sich dann eine langsame Erhebung des Eispunktes, die mit zunehmendem Alter des Thermometers immer schwächer wird. Man nennt sie den „säkularen Anstieg des Eispunktes“.

3. Längeres Erhitzen auf höherer, jedoch nicht zu hoher Temperatur (unterhalb 250°) und darauffolgende möglichst langsame Abkühlung steigert den säkularen Anstieg und zugleich die Depression. Diese Art der Behandlung nennt man „künstliches Altern“.

4. Durch Erhitzen auf Temperaturen über etwa 250° und darauffolgende Abkühlung (ohne besondere Vorsichtsmaßregeln) wird ebenfalls der säkulare Anstieg beschleunigt, hingegen die Depression vermindert. Letztere wächst dann wieder mit dem Alter des so behandelten Thermometers.

Angesichts dieser Tatsachen mußten die Messungen mit Quecksilber-Thermometern in sehr bedenklichem Lichte erscheinen. Man kam zu dem merkwürdigen Ergebnis, daß man ohne Wissen von der „Lebensgeschichte“ des Thermometers überhaupt keine zuverlässigen Ablesungen der

¹⁾ Die naheliegende Frage, warum der preussische Staat nicht zur Bedingung gemacht hatte, das Werk auf preussischem Gebiet zu errichten, beantwortet sich sehr einfach: *Abbe* und *Schott* wollten in Jena bleiben; sie aber waren diejenigen, die bereits zur Wirklichkeit gemacht hatten, was man in Berlin damals erst beachtete.

²⁾ „Naturwissenschaften“ S. 514, Heft 35 (1918).

Temperatur machen kann; aber selbst, wenn der Beobachter über die Geschichte seines Thermometers genau Buch führt, bleiben unberechenbare Fehler in der Ablesung bestehen.

Glücklicherweise ist die thermische Nachwirkung, im besonderen die Depression des Eispunktes, keine feststehende Eigenschaft des Glases. R. Weber¹⁾ beobachtete zuerst einen auffälligen Unterschied der Depressionskonstante an zwei verschieden zusammengesetzten Gläsern:

SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	Al ₂ O ₃	Depressionskonstante
68,30	12,03	8,27	10,41	1,28	0,48
65,00	0,07	19,51	13,58	2,04	0,11

Weber schloß daraus, „daß die Zusammensetzung der Gläser einen maßgebenden Einfluß auf die Depressionserscheinung ausübt. Als ungünstig sind die sehr leichtflüssigen Alkalikalkgläser zu bezeichnen, welche ihrer bequemeren Handhabung wegen vielfach Anwendung finden. Ein günstiges Resultat ergaben reine Kaligläser mit reichlichem Gehalt an Kieselsäure und Kalk.“ Er ließ zwei Schmelzen nach der Zusammensetzung des von ihm untersuchten reinen Kaliglasses herstellen und fand, daß die daraus angefertigten Thermometer übereinstimmend eine Depressionskonstante von 0,09° entsprechend der oberen Messung zeigten — gegenüber dem Natronkaliglas ein erheblich geringerer Wert, aber für physikalische Messungen noch bedenklich hoch. Eine dankbare Aufgabe für die Glasschmelzkunst war jetzt gegeben: ein Thermometerglas, dessen Depression soweit vermindert ist, daß es für alle feineren thermometrischen Zwecke genügt.

Schott löste diese Aufgabe in gemeinsamer Arbeit mit dem Physiker H. F. Wiebe, der das Verhalten zahlreicher Versuchsthermometer aus neuen Gläsern bei der Normaleichungskommission sorgfältig beobachtete. Es darf nicht unbeachtet bleiben, daß die von Schott dargestellten Gläser viel mehr der glücklichen Phantasie des Erfinders, als weitläufigen systematischen Versuchen über die Abhängigkeit der Depressionskonstante von der chemischen Zusammensetzung des Glases entstammen. Man braucht sich nur vorzustellen, was es bedeutet, „die Depressionskonstante eines neuen Glases zu ermitteln“, um einzusehen, daß es ein uferloses Beginnen gewesen wäre, auf dem Wege systematischer Forschungen die neuen Gläser zu „finden“. Jede Depressionskonstante erfordert mehrere fertige Thermometer, die zur Beobachtung dienen; um ein Thermometer zu machen, braucht man geeignete Röhren, und hierzu die genügende Schmelzmenge, um solche Röhren ziehen zu können; endlich: die Prüfung der Thermometer selbst erstreckt sich auf Wochen und Monate!

¹⁾ Ber. d. Berliner Akademie, 13. Dez. 1883.

Um die Mitte der achtziger Jahre konnte das schon genannte „Jenaer Normalglas 16 III“ zu Herstellung amtlich geprüfter Fieberthermometer eingeführt werden, da es durch seine Zusammensetzung eine mittlere Depression von nur fünf-hundertstel Grad verbürgt²⁾. Bald folgte das höherwertige „Borosilikat-Thermometerglas 59 III“ mit 3,5 und später ein „alkalifreies Thermometerglas 477 III“ mit der kleinsten bisher überhaupt erreichten Depressionskonstante von 1,4-hundertstel Grad. Spätere Versuche ergaben, daß das Borosilikat-Thermometerglas „allen feineren thermometrischen Zwecken genügt“; es zeichnet sich außerdem durch einen niedrigen kubischen Ausdehnungskoeffizienten $3\alpha = 0,0000171$ vor den bis dahin gebräuchlichen Thermometern mit hoher thermischer Ausdehnung vorteilhaft aus.

Um den erreichten Fortschritt zu beurteilen, beachte man die von Wiebe²⁾ aufgezeichnete interessante Lebensgeschichte eines Thermometers aus Thüringer Glas, aus der ich nur den Anfang und den Schluß anführe: Nachdem das Thermometer mehrere Monate in Ruhe lag, zeigte es im Jahre 1881 den Eispunkt + 0,21 und nach halbstündigem Erhitzen auf Siedetemperatur eine Depression von 65-hundertstel Grad. Bis zum Jahre 1888 war der Eispunkt auf 7,07 (!) gestiegen, die Depression betrug, unter gleichen Umständen, 42-hundertstel Grad, während sie in den zwischenliegenden Jahren 56, 60, 61 und 66-hundertstel Grad ausmachte. Ein solches Thermometer gehört nicht zu den wissenschaftlichen Meßinstrumenten.

Wie aber die Depression des Eispunktes mit all den übrigen merkwürdigen Erscheinungen in der „Lebensgeschichte“ eines Thermometers zu erklären ist, wissen wir bis heute noch nicht; daher sollten sich die Naturforscher mit den Tücken eines ihrer wichtigsten Meßinstrumente auch weiterhin beschäftigen. Die oben gegebene Übersicht von Arten der thermischen Nachwirkung erschöpft die unaufgeklärte Mannigfaltigkeit der Vorgänge keineswegs; der Raum verbietet, auf die umfangreiche Literatur näher einzugehen. Die Depressionskonstante bleibt vorläufig eine technische Konstante, die rein erfahrungsmäßig aus der unmittelbaren Beobachtung des fertigen Gerätes im Gebrauch bestimmt wird. Dabei kann sich das physikalisch-chemische Gewissen auf die Dauer nicht beruhigen. Denn offenbar muß diese Größe eine Funktion der physikalischen Konstanten des Glases sein, und es müßte ermittelt werden, welche es sind. Bis dahin bleibt der theoretische Zusammenhang der großen Zahl exakter Messungen, die sich in Jahrzehnten angesammelt haben, im Dunkeln.

Dem Physiker mag es sonderbar scheinen, daß man von den Gläsern 16 III und 59 III nicht das thermisch bessere (59 III) zum „Normalglas für

²⁾ Als Schutzmarke trägt das Normalglas einen einfachen, rötlich violetten Längsstreifen. (Gläser mit doppeltem Streifen sind nicht Jenaer Glas.)

²⁾ Zeitschr. f. Instrumentenkunde 6, 167 (1886).

Thermometer“ wählte; natürlich hatte man dafür praktische Gründe. Das Normalglas 16 III wurde zuerst erfunden und eignete sich vorzüglich zur Anfertigung der *ärztlichen Fieberthermometer*. Der Mindestanspruch einer Depression von nicht mehr als 5hundertstel Grad genügt, um Zehntelgrade der Fiebertemperatur richtig zu messen. Außerdem war dieses Glas den Thermometermachern auf dem Thüringer Wald angenehm, weil es sich leicht vor der Lampe verarbeiten läßt. So kam der Name „Normalglas für Thermometer“ als amtliche Bezeichnung nur dem *Fieberthermometer* zugute.*

In neuester Zeit beginnt nun der allgemeinere Gedanke des „*Normalwerkstoffs*“ sich durchzusetzen. Der „Normenausschuß der deutschen Industrie“, ursprünglich für den Maschinenbau bestimmt, beabsichtigt, *alle* Werkstoffe in den Kreis der „deutschen Industrie-Normen“ einzuschließen¹⁾, hierbei dürfen die *Gläser* nicht fehlen. Es würde ebenso folgerichtig wie auch dem praktischen Bedürfnis und der Bedeutung der deutschen Glasindustrie im Welthandel entsprechend sein, wenn die Jahrzehnte lang fortgeführten exakten Untersuchungen der Normaleichungskommission und Physikalisch-Technischen Reichsanstalt dazu führen sollten, dem bekannten Normalglas für *ärztliche* Thermometer noch ein zweites für die *physikalisch-chemischen Thermometer* hinzuzufügen. Praktischen Wert für den Naturforscher kann die Aufstellung dieser höheren Klasse von Thermometergläsern nur dann besitzen, wenn die neue Glasbezeichnung durch *Prüfungsämter* eingeführt wird und das Glas der amtlich gestempelten Thermometer die gestellten Mindestansprüche in bezug auf seine thermischen Eigenschaften *verbürgt*. Da der Physiker und Chemiker beträchtlich höhere Temperaturen ablesen muß als der Arzt, so treten bei einem Normalglas für *physikalisch-chemische* Thermometer außer der kleinen Depression noch andere Ansprüche hinzu; ich erinnere nur an den „säkularen Anstieg des Eispunktes“ und den niedrigen Ausdehnungskoeffizienten. Es kommen aber neue Anforderungen aus dem Laboratorium in Betracht — Probleme der Glasforschung!

Auf Thermometer kann nun der Begriff des Normalglases in Zukunft nicht beschränkt sein; haben doch andere Gebiete der Wissenschaft und Technik dasselbe Recht, für ihre besonderen Zwecke zuverlässige Normalgläser zu verlangen, die der *amtlichen Prüfung* unterstehen. Dieses Ziel hat die Physikalisch-Technische Reichsanstalt in Verbindung mit dem Jenaer Glaswerk längst verfolgt; die „Normen“ sind da, nur fehlte das gemeinsame Wort, um den gleichen Grundgedanken zum Vorschein zu bringen. Was die Reichsanstalt, begründet auf physikalisch-chemische Forschungen von Förster, Kohlrausch, Mylius, Warburg u. a.,

¹⁾ Zeitschr. d. Vereins deutscher Ingenieure 1917, Seite 985 (als Sonderdruck erschienen).

unter der *Haltbarkeitsklasse* chemischer Gerätegläser und optischer Gläser und der *thermischen Klasse* der Beleuchtungsgläser versteht, ist nichts anderes als der allgemeine Begriff des Normalglases für wissenschaftliche und technische Zwecke. Bei den von der Reichsanstalt aufgestellten „Klassen“ tritt die *Mannigfaltigkeit* der Ansprüche für die vorhandenen Bedürfnisse in den Vordergrund, wogegen mit dem Ausdruck „Normalglas für Thermometer“, der seiner Zeit von der Normaleichungskommission gebraucht wurde, die *Einheitlichkeit* der Glasart für einen bestimmt begrenzten Zweck unterstrichen werden sollte.

Offenbar sind die Gesichtspunkte der Mannigfaltigkeit und Einheitlichkeit mit dem allgemeinen Begriff des „Normalglases“ wie des „Normalwerkstoffs“ überhaupt untrennbar *verbunden*. Wenn neuerdings bei der „Normalisierung“ der deutschen Werkstoffe durch den Normenausschuß der *wirtschaftliche* Vorteil durch Vereinheitlichung der übergroßen Zahl von Spielarten stark betont wird, so darf man nicht vergessen, daß der Reichtum der technischen Möglichkeiten, der in der *Mannigfaltigkeit* der Werkstoffe zum Ausdruck kommt, durch die Bezeichnung „normal“ mit gedeckt werden soll. Um die von der amtlichen Prüfung bestätigten Gläser treffend zu bezeichnen, müßte man daher in Zukunft sagen: „Normalglas für Thermometer, Klasse n“, „Normalglas für chemische Geräte, Klasse n“ usw. Da solche Bezeichnung aber bloß *einen* bestimmten Mindestanspruch an das Glas betrifft, so könnte es zweckdienlicher sein, zur „Klasse“ ein Kennwort hinzuzufügen, z. B.: „Normalglas für chemische Geräte, *chemische* Klasse 1, *thermische* Klasse 2“ usw. Denn im tatsächlichen Gebrauch stellt man meistens mehrere Ansprüche zugleich, die das Glas erfüllen soll.

Frühzeitig — wohl zuerst — hat man die chemische Widerstandsfähigkeit der Gläser beachtet und *Grenzen der Haltbarkeit* aufzustellen versucht. Wie schon beim Glasbegriff gezeigt wurde¹⁾, bewegten sich die Bemühungen, technische Normalgläser festzulegen, bis zum Jahre 1884 auf falscher Bahn.

Der Gedanke, eine chemische Formel für „das“ normale Glas zu finden, verlor den Sinn, als Schott der alten Glaswissenschaft seine gänzlich „unnormale“ Gläser vorhielt, die in den wertvollsten technischen Eigenschaften das formgerecht geschmolzene Kalk- und Bleiglas *übertrafen*. Hiermit setzten die Untersuchungen der obengenannten Forscher bei der Reichsanstalt ein. Sie hatten zum Ziele: die physikalisch-chemische Aufklärung der Vorgänge, die sich beim Gebrauch eines Glasgegenstandes in Berührung mit flüssigem und dampfförmigem Wasser unter verschiedenen Bedingungen abspielen. Die außerordentlich umfangreiche Literatur über diesen Gegenstand bezeugt, daß wir uns hier in einem der interessantesten Kapitel der Glasforschung be-

¹⁾ Die „Naturwissenschaften“ 6, S. 509 (1918).

finden, dessen *Mittelpunkt der Begriff der Hydrolyse des Glases* ist. „Der wesentlichste Feind der Gläser ist das Wasser“ — mit dieser Bemerkung hat G. Keppeler¹⁾ das Verhältnis zwischen diesen beiden Stoffen sehr treffend bezeichnet. Man könnte hinzufügen, daß ihr feindliches Verhalten wechselseitig besteht. Da auch das Glas ein Feind des reinen Wassers ist, so war es von großer Bedeutung für die Chemie, den schädlichen Einfluß wenigstens auf praktisch unschädliche Reste herabzudrücken. Indem wir die Mitwirkung anderer Stoffe (wie z. B. Kohlensäure, Basen, Salze) vorläufig ausschließen — obwohl sie im praktischen Fall fast immer teilnehmen —, unterscheiden wir bei der reinen Wirkung des Wassers, ob die Berührung mit Dampf oder mit flüssigem Wasser stattfindet. Diese beiden Formen der Hydrolyse liegen den in Wirklichkeit gegebenen, etwas verwickelten Arten der Beanspruchung der Gläser zugrunde, nämlich: die sogenannte „Verwitterung“ an der Luft und die „Auflösung“ in wässrigen Lösungen aller Art.

Durch die zahlreichen Arbeiten über die Veränderung der Gläser in Berührung mit Wasser ist erwiesen, daß in weitaus den meisten Fällen kein rein physikalischer Vorgang (wie anfangs geglaubt wurde), sondern eine chemische Zerlegung, nämlich *hydrolytische Dissoziation* oder kurz, Hydrolyse stattfindet. Die Gläser verhalten sich zum Wasser ganz ähnlich wie viele andere salzartige Stoffe oder Mischungen. Darauf hat zuerst F. Mylius hingewiesen. „Es darf, nicht unerwähnt bleiben, daß das Wasser auch auf manche andere technisch wichtigen Produkte eine ähnlich zersetzende Wirkung ausübt, insbesondere auf die Seife (fett-saures Kali oder Natron), welche ebenfalls in einen löslichen alkalischen und in einen ungelösten sauren Teil gespalten wird . . . Der sich hier aufdrängende Vergleich von Glas und Seife mag auf den ersten Blick gesucht erscheinen; er ist aber insofern begründet, als das Wasserglas in der Seifenindustrie als Ersatz der Fettseife eine bedeutende, immer steigende Verwendung findet.“

Klasseneinteilung geführt haben. Zugrunde gelegt wird der Prüfung die mittels Jodeosin bestimmte, an das Wasser abgegebene Alkalimenge (als Na_2O berechnet) für den Quadratmeter Oberfläche, und zwar:

- nach dreitägiger Berührung des Gefäßes mit Wasser von 18° ,
- nach darauffolgender einstündiger Berührung desselben Gefäßes mit Wasser von 80° .

Mylius¹⁾ gibt hiernach folgende, später noch etwas veränderte und in Eosinwerten festgelegte Einteilung (s. w. u.) der Gebrauchsgläser:

Klasse	Milligramm Na_2O pro qm , nach dreitägiger Vorbehandlung an das Wasser abgegeben		
	a) 1 Woche in Wasser von 18°	b) 3 Std. in Wasser von 80°	
Quarzglas	0	0	Quarzglas
Wasserbeständige Gläser	0 — 0,4	0 — 1,5	Jenaer Borosilikat - Thermometerglas, 59 III (und neues Geräteglas 1910)
Resistente Gläser	0,4 — 1,2	1,5 — 4,5	Staassches Glas für Atomgewichtsbestimmungen
Härtere Apparategläser	1,2 — 3,6	4,5 — 15	Jenaer Normalglas 16 III für Thermometer
Weichere Apparategläser	3,6 — 15	15 — 60	Bleikristallglas
Mangelhafte Gläser	über 15	über 60	

Die erhaltenen Zahlen schwankten für chemische Gerätegläser verschiedener Herkunft, ausgedrückt in äquivalenten Mengen Na_2O :

- zwischen 0,10 und 1,3 mg Natron pro qm ,
- „ 0,67 „ 20,3 „ „ „ „ „

Alkaliabgabe in mg pro 1 m^2 Oberfläche.

	Böhmisches Kaliglas von Kavalier	Früheres Jenaer Geräteglas		Jenaer Geräteglas 1910	
		ungekühlt	gekühlt	ungekühlt	gekühlt
In Wasser von 20° , achttägige Berührung .	1,38	0,43	0,30	0,32	0,10
Ebenso, dann noch 3 Stunden in Berührung mit Wasser von 80°	5,60	1,82	0,43 — 0,6	1,55	{ kaum merklich sauer

Für chemische Geräte kommt in erster Hinsicht das Verhalten der Glasoberfläche gegenüber dem Wasser bei verschiedener Temperatur in Betracht. Auf diese Beanspruchung beziehen sich die von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt vorgenommenen Prüfungen der Gerätegläser, die zu einer von Mylius vorgeschlagenen

Ein auffallender Unterschied ergibt sich je nach der Behandlung der Gefäße in den Hütten, und zwar beim Kühlprozeß. Nach O. Schott²⁾ übt die in den Verbrennungsgasen enthaltene schweflige Säure einen merklichen Einfluß aus auf die Beschaffenheit der Oberfläche. Es bilden

¹⁾ Deutsche Mechaniker-Zeitung 1 (1908).

²⁾ Verzeichnisse des Jenaer Glaswerks Nr. 388 (1905); Nr. 986 (1910).

¹⁾ Bei R. Dralle: Die Glasfabrikation, München 1911.

sich anscheinend schwefelsaure Salze der Alkalien, und so wird die gekühlte Oberfläche stärker ausgelaugt durch das Spülwasser als es ohne diese Reaktion geschieht. Nach der Prüfung der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt verhält sich die Alkaliabgabe der besten im Handel befindlichen Gerätegläser in mg pro m² Oberfläche (Berührungszeit bei diesen Messungen nicht 3, sondern 8 Tage), so wie es die Tabelle auf S. 721 (unten) zeigt.

Später hat Mylius¹⁾ eine nach Eosinwerten getroffene hydrolytische *Klasseneinteilung der Gläser* (Tabelle auf S. 722) vorgeschlagen, die die Reichsanstalt den Prüfungsscheinen zugrunde legt. Es bedeutet in der *Hydrolytische Klassen der Gläser* überschriebenen Tabelle:

a) Die „*Verwitterungsalkalität*“, d. h. die Menge Jodeosin in mg/m² gemessen, die auf der frischen Bruchfläche nach 7-tägiger Verwitterung in Luft gebunden wird, die bei 18° mit Wasserdampf gesättigt ist.

b) Die „*Lösungsalkalität*“, d. h. die Jodeosinmenge, in mg/m², welche von einem auf die geblasene Oberfläche wirkenden wässrigen Auszuge (II und III) gebunden wird. (Auszug I entspricht der Vorbehandlung mit Wasser.)

Die als Grenzwerte festgesetzten Zahlen sind folgende:

der Chemie“ herzustellen. Bei der hydrolytischen Klasseneinteilung der Gläser hatte man natürlich nur den *Großverbrauch* von chemischen Geräten für solche Arbeiten im Auge, bei denen wässrige Lösungen und organische Flüssigkeiten verhältnismäßig kurze Zeit auf Glas einwirken. Temperatur und Druck halten sich dabei jedenfalls in mäßigen Grenzen. Es handelt sich also um das allgemeine Arbeitsgerät auf dem Tisch des Chemikers. Wenn man für diesen weitaus größten Bedarf den Begriff eines Normalglases zahlenmäßig festsetzen will, so darf man wohl sagen: In *chemischer* Beziehung genügt die Prüfung der Glasgeräte nach dem Verfahren der Reichsanstalt, um allgemein „gute“ und „schlechte“ Gläser zu trennen. Jedenfalls kann man behaupten: das große Heer der *gewöhnlichen*, für chemische Zwecke *nicht* genügend haltbaren Alkali-Silikatgläser wird durch die Eosinprobe ausgeschaltet. Aber die übrigbleibenden Gläser erster Klasse wird ein vorsichtiger Chemiker doch nicht unbesehen in Gebrauch nehmen. Das chemische Arbeitsgerät für den täglichen Gebrauch muß noch andere Bedingungen erfüllen — auch andere *chemische* Bedingungen —, die man aus der Alkalität nicht erkennt. Gibt es doch alkalifreie Gläser, die sehr schlecht sind! Dazu kommt die Frage, was denn bei der Zersetzung des besten Glases, nach län-

Hydrolytische Klassen der Gläser.

mg Jodeosin auf 1 m².

Hydrolytische Klassen	Amtliche Bezeichnung der Glasarten	a) Verwitterungsalkalität der Bruchfläche	b) Lösungsalkalität der geblasenen Oberfläche nach Einwirkung		
			des 1. Auszuges bei 18° in 3 Tagen	des 2. Auszuges bei 18° in 7 Tagen	des 3. Auszuges bei 80° in 3 Stund.
1. Klasse	Wasserbeständige Gläser	0–5	?	0–5	0–20
2. „	Resistente „	5–10	?	5–16	20–61
3. „	Härtere Apparaten- „	10–20	?	16–49	61–202
4. „	Weichere Apparaten- „	20–40	?	49–202	202–809
5. „	Mangelhafte „	über 40	?	über 202	über 809

Die Klasseneinteilung ist leicht zu merken, da jeder *schlechteren* (höher bezifferten) Klasse der *doppelte Wert* der Verwitterungsalkalität der vorhergehenden (besseren) Klasse entspricht. Die Frage ist, ob durch die Grenzwerte der Alkalität eines chemischen Geräteglases die normalen Ansprüche an die Leistungen für den Gebrauch im Laboratorium und in der chemischen Industrie hinreichend bestimmt sind. Eine kurze Überlegung zeigt, daß davon keine Rede sein kann.

Die Ansprüche des Chemikers an sein Arbeitsgerät sind so verschieden, daß es keinen Stoff gibt, der für alle Fälle widerstandsfähig genug wäre, um daraus „Normalgeräte für alle Zwecke

gerer Einwirkung der darin gekochten Flüssigkeiten, an *anderen* Stoffen abgegeben wird, außer den Alkalien. Für metallurgische Arbeiten kann das hydrolytisch „beste“ Glas *schlecht* sein, wenn es Blei, Zink oder andere Metalle bei der unvermeidlichen Zersetzung seiner Oberfläche durch den Angriff der eingeschlossenen Flüssigkeiten ausscheidet; den Chemiker, der *Alkali* bestimmen will, werden solche Metalle nicht stören; der *Organiker* stellt seine besonderen Ansprüche. Für die *gerichtliche Chemie* dürfen nur Gläser verwendet werden, die kein *Arsen* enthalten. In der Regel macht man dem Gemenge des Glases einen geringen Zusatz von arseniger Säure, um die Schmelze gut zu läutern, d. h. blasenfrei zu erhalten. Dieser unscheinbare Bestandteil der Glasmasse kann verhängnisvoll werden, wo dem Chemiker

¹⁾ Silikat-Zeitschrift, Coburg 1, 2 (1913).

miker die Entscheidung zufällt, eine Arsenvergiftung an Leichenresten nachzuweisen¹⁾.

Allerdings haben sich die Chemiker über die Zusammensetzung ihres Geräteglases noch wenig Kopfschmerzen gemacht, wohl aber die *Pharmazeuten*. Zwar bildet die Aufbewahrung von Chemikalien in Glasgefäßen eine ganz andere Beanspruchung als die analytische und synthetische Arbeit im Laboratorium; aber man bekommt ein anschauliches Bild der vielseitigen chemischen Ansprüche, wenn man einmal hört, was die Pharmazie verlangt.

*Lesure*²⁾ hält es für zweckmäßig, nach folgenden Gesichtspunkten die geeigneten Gefäße zur Aufbewahrung oder Zubereitung und analytischen Prüfung von Chemikalien auszuwählen:

1. Für Lösungen mit hydrolysierbaren Bestandteilen (Typus Kokain): *neutrale* Gläser, d. h. solche, die unter den gewöhnlichen Bedingungen der Sterilisation im Autoklaven kein Alkali abgeben.

2. Für Salzlösungen, welche mit Kalk unlösliche Verbindungen bilden (Phosphate, Arsenate usw.): kalkfreie Gläser, d. h. Gläser, welche (außer Alkalien) z. B. Aluminium, Zink oder Magnesium enthalten.

3. Für wenig veränderliche Substanzen (Natriumkakodylat, Methylarsenat, Salze des Strychnins, Sparteins, Quecksilbers, Lösungen von Chloriden, Sulfaten usw.) wird man vorzugsweise zu *wenig alkalischen* Gläsern greifen, die z. B. nicht mehr verbrauchen als 5 cm³ 1/100 normale Sodaauf 100 cm³ Lösung in einem Kolben von entsprechender Größe nach 1/2-stündigem Erhitzen auf 100°.

4. Für die Lösungen von Chlorüren, Bromüren, Jodüren usw. wird man *Bleigläser* ausschließen.

„Chemisch-normal“ ist also ein zweifelhafter Begriff vom Glase! In Wahrheit haben wir es nicht mit einem feststehenden Anspruch, sondern vielmehr mit einem *Problem der Glasforschung* zu tun, mit dem sich auch der Chemiker befrenden sollte.

Aber mit der chemischen Seite allein ist die Bestimmung normaler Gerätegläser nicht abgetan, es kommen *thermische Ansprüche* hinzu. Früher brauchte man darüber nicht viel nachzudenken. Man war gewohnt, daß „das“ Glas bei rascher Erhitzung oder Abkühlung infolge von Temperaturspannung platzte. Heute kennt jeder Chemiker den Unterschied zwischen den gewöhnlichen Silikatgläsern und dem *Jenaer Geräteglas*, dessen wesentlichster Vorzug die gesteigerte thermische Widerstandsfähigkeit ist. Wo aber große Unterschiede in den *physikalischen* Eigenschaften von chemisch gleichwertigen Gläsern möglich

sind, muß man ihre Grenzwerte bei der Bestimmung eines Normalbegriffes für Geräte beachten.

Offenbar wird im Momente des Springens die Festigkeitsgrenze des durch ungleiche Erwärmung gespannten Körpers überschritten. Da nun die Druckfestigkeitsgrenze aller bekannten Gläser bedeutend größer ist als ihre Zugfestigkeit, so wird sich die Wirkung der vorhandenen Zugspannung zuerst äußern; bevor die gleichzeitig vorhandene Druckspannung die Zertrümmerung herbeiführt, zerreißt das Glas, weil die Grenze der Zugfestigkeit überschritten wird. Aus diesen und anderen Überlegungen gelangt *Winkelmann*¹⁾ zur Definition eines „*thermischen Widerstandskoeffizienten*“:

$$W = \frac{Z \sqrt{k}}{E \cdot \alpha \cdot \sqrt{s} \cdot C}$$

In Worten besagt die Formel, daß die Widerstandsfähigkeit gegen Temperaturwechsel der Zugfestigkeit Z und der Wurzel aus der Wärmeleitfähigkeit k direkt proportional ist, hingegen umgekehrt proportional dem Elastizitätsmodul E , dem Ausdehnungskoeffizienten und der Wurzel aus der Wärmekapazität der Volumeneinheit. Sie wurde von *Winkelmann* unter der Voraussetzung abgeleitet, daß die Oberfläche des Körpers eine unendlich ausgedehnte Ebene sei. Hat die darunter befindliche unendliche Glasmasse die Temperatur τ , und wird die Oberfläche plötzlich auf τ_0 abgekühlt, dann ist die höchste Temperaturdifferenz, welche die Glasmasse ohne zu springen verträgt:

$$\tau - \tau_0 = \alpha \cdot W,$$

wenn α einen von der chemischen Zusammensetzung des Glases unabhängigen Faktor bedeutet. Um die Widerstandsfähigkeit *unmittelbar* zu prüfen, stellte *Winkelmann* mit Gläsern folgende Versuche an: Polierte Würfel von 20 bzw. 10 mm Kante wurden in Wasser oder über 100° in Glycerin erhitzt und plötzlich in kaltes Wasser getaucht. Hierbei treten Sprünge auf, deren Zahl um so größer ist, je weiter das zulässige Temperaturintervall überschritten wird. Es ist bemerkenswert, daß das vorher erwähnte Jenaer Borosilikatglas 59 III für Thermometer zugleich mit der geringen thermischen Nachwirkung eine vorzügliche thermische Widerstandsfähigkeit besitzt. Zu den „chemischen Verwandten“ dieses Glases gehört auch das bekannte Jenaer Geräteglas. Die Widerstandsfähigkeit dieses Glases beim Anheizen charakterisiert sich nach *A. Winkelmann*²⁾ und *O. Schott* wie folgt: Bechergläser aus diesem neuen Glase dürfen unmittelbar (ohne Drahtnetz), der Wirkung von einem oder mehreren Bunsenbrennern ausgesetzt werden, um Wasser zum Sieden zu bringen und im Sieden zu erhalten; auch die größten Bechergläser halten eine derartige Behandlung aus. Der Temperaturanstieg über dem Bunsenbrenner ist mit und ohne Drahtnetz vergleichsweise:

¹⁾ Für diesen Zweck stellt das Jenaer Glaswerk besondere arsenfreie Gläser her.

²⁾ Journ. de pharmacie 15/1 u. 1/2, 1910. [Ref.: Bull. soc. d'encouragement 113, 244 (1910)].

¹⁾ Ann. d. Physik 51, 730 (1894).

²⁾ Siehe Anmerkung 1.

Ohne Drahtnetz		Mit Drahtnetz	
Zeit in Min.	Temperat.	Zeit in Min.	Temperat.
0	11,0°	0	10,5°
6	61,0°	6	36,5°
11,3	Wasser siedet	12	59,2°
		18	78,9°
		24	92,5°
		28,6	Wasser siedet

Der Gasverbrauch über dem Bunsenbrenner in der Minute:

A. Um 1 Liter Wasser von 13° in einem Becherglase von 10 cm Durchmesser zum Sieden zu bringen:

ohne Drahtnetz	mit Drahtnetz
30,5 L.	74,0 L.

B. Um 1 Liter siedendes Wasser in einem Becherglase von 10 cm Durchmesser im Sieden zu erhalten:

ohne Drahtnetz	mit Drahtnetz
1,1 L.	2,6 L.

Aus den Beobachtungen geht hervor, daß durch Fortlassung des Drahtnetzes eine Zeitersparnis von 60 % und eine Verminderung des Gasverbrauchs von 58 % erreicht wird, was natürlich nur möglich ist, wenn man dem Glase eine Zusammensetzung von genügend hoher thermischer Widerstandsfähigkeit erteilt.

Eine *amtliche thermische* Prüfung besteht zurzeit für Gerätegläser noch nicht; dagegen hat die Physikalisch-Technische Reichsanstalt eine Klasseneinteilung für *Beleuchtungsgläser* getroffen. Diese Einteilung soll sich auf Lampengläser beziehen, die für Lichtquellen mit offener Flamme bestimmt sind. Also insbesondere für Gaslicht, Petroleumlicht und Spirituslicht. (Elektrotechnische Glühlampengläser und andere Arten der Beleuchtung gehören nicht dazu.) Die Bewertung der verschiedenen Klassen stützt sich auf den Ausdehnungskoeffizienten wie folgt:

Klasse	Linearer Ausdehnungskoeffizient	Bezeichnung
I	0 bis $35 \cdot 10^{-7}$	hochhitzebeständige
II	36 „ $45 \cdot 10^{-7}$	gut „
III	46 „ $55 \cdot 10^{-7}$	mäßig „
IV	56 „ $65 \cdot 10^{-7}$	schwach „
V	$66 \cdot 10^{-7}$ u. höher	minderwertige

Beleuchtungsgläser

Die physikalisch-technische Reichsanstalt beglaubigt lediglich den Ausdehnungskoeffizienten. Wie sich aus der Formel von Winkelmann ergibt, ist der Ausdehnungskoeffizient *allein* nicht maßgebend für die thermische Widerstandsfähigkeit, dies gilt auch für die Beurteilung der Beleuchtungsgläser. Mit den in der Tabelle angeführten Bezeichnungen der thermischen Klassen als „hochhitzebeständige“, „guthitzebeständige“ usw. Beleuchtungsgläsern darf man keinen anderen Sinn verbinden, als den einer *relativen Bewertung* der

Glassmasse in bezug auf *Temperaturspannungen*, die von der Größe des Ausdehnungskoeffizienten unmittelbar abhängen. Zum Begriff eines *Normalglases* für eine bestimmte Beleuchtungsart (z. B. Gasglühlicht, Glühlampen) würde vom Standpunkt der *Beleuchtungstechnik* der Anspruch eines geringen Ausdehnungskoeffizienten nicht genügen. — Auch hier bleibt ein Problem der Glasforschung bestehen, dessen Lösung der Zukunft vorbehalten ist.

Glas ist in bezug auf den Verwendungszweck einer der vielseitigsten aller Werkstoffe. Dementsprechend ist das Problem des Normalglases für den Erfinder neuer Gläser ebenso wie für den technischen Naturforscher unerschöpflich. Mehr oder weniger bewußt hat man daher auch bei jeder Anwendung eines neuen Glases für bestimmte Zwecke die Herausbildung eines *Normalglases* angestrebt, dessen chemische Zusammensetzung die Erfüllung bestimmter Mindestansprüche im Gebrauch verbürgt. Bezeichnend ist, daß überall, wo eine gewisse *Sicherheit des Betriebes* technischer Einrichtungen von der Art und gleichmäßigen Beschaffenheit des benutzten Glases abhing, die Mindestansprüche auf Grund eines besonderen Prüfungsverfahrens festgelegt worden sind. Hierzu nur zwei Beispiele: das *Wasserstandsrohr* am Dampfkessel und der Schutzzyylinder für die *Grubenlampen* im Kohlenbergbau. In beiden Fällen hängt die Betriebssicherheit in erheblichem Maße von der Widerstandsfähigkeit des Glases ab.

Das *Wasserstandsrohr* muß dem Dampfdruck im Schiffs- und Lokomotivkessel gewachsen sein, es muß den Angriff des Kesselwassers vertragen und darf bei plötzlicher Abkühlung von außen nicht platzen. Die Festigkeit der älteren Wasserstandsrohre aus dem gewöhnlichen Kalk- und Bleiglas ist für kalten Wasserdruck sehr hoch. Wie Schott¹⁾ und Herschkowitsch nachgewiesen haben, hält Glas überhaupt bei der verschiedensten Zusammensetzung in Form von etwa 2 cm weiten, 2–4 mm starken Röhren *kalten Druck* von 200 bis 300 Atm. aus. Anders bei gesteigerter Temperatur des Kesselwassers und Dampfes. Hierbei müssen die Gläser nicht bloß dem Innendruck, sondern gleichzeitig auch einem hohen *Temperaturunterschied* widerstehen, der beim praktischen Gebrauch noch dadurch verschärft wird, daß die Außenwand des Wasserstandsrohres durch Luftzug oder angespritztes Wasser, Schnee usw. vorübergehend plötzlich abgekühlt wird. Um die Gläser daraufhin zu prüfen, haben Schott und Herschkowitsch die dem heißen Kesseldruck ausgesetzten Röhren durch Anspritzen mit einem kalten Wasserstrahl (eine Sekunde lang) zum Platzen gebracht und den entsprechenden Kesseldruck bestimmt. Während die gewöhnlichen Gläser bei dieser Behandlung nur 6–8 Atm. vertragen, hält

¹⁾ Zeitschr. d. Vereins deutscher Ingenieure 45 (1901).