

### Über die Fortschritte der Glasindustrie seit 25 Jahren<sup>1)</sup>.

Von Dr. R. SCHALLER.

Die Glaserzeugung kann insofern zur chemischen Industrie gerechnet werden, als sie bezweckt, aus geeigneten Rohmaterialien durch chemische Umsetzungen Stoffe mit neuen Eigenschaften herzustellen. Sie unterscheidet sich von der chemischen Industrie im engeren Sinne dadurch, daß ihr Endzweck in der Regel nicht die Herstellung des Stoffes an sich ist, sondern die Erzeugung von Gegenständen besonderer Gestalt und Bestimmung aus diesem Stoffe.

In der gewöhnlichen Glasindustrie wird diesem Teile — der Glasverarbeitung — bei weitem die meiste Aufmerksamkeit geschenkt; hier ist schon frühzeitig eine große Vollkommenheit erreicht worden, und hier sind heutigen Tages, wo man die Tätigkeit der Muskeln durch maschinelle Vorrichtungen zu ersetzen sucht, bemerkenswerte Erfolge erzielt worden.

Im Gegensatz dazu beschäftigt sich das Jenaer Glaswerk vorzugsweise mit dem Stoff Glas; es sucht ihn in seiner chemischen Zusammensetzung zu variieren, um ihn so besonderen Zwecken anzupassen.

Die Einseitigkeit der Glaserzeugung hatte sich schon lange bei der Herstellung optischer und überhaupt wissenschaftlicher Instrumente und Geräte unliebsam bemerkbar gemacht. Besonders hervorzuheben werden müssen die Ausführungen A b b e s, des genialen Schöpfers der modernen angewandten Optik, der in eingehender Weise nachgewiesen hatte, daß Mikroskope nur dann eine weitere wesentliche Vervollkommenung erfahren könnten, wenn es gelänge, Gläser zu erschmelzen, deren Brechungsindex und Zerstreuungsvermögen ein anderes Verhältnis zeigten, als die vorhandenen Glasarten.

Die Ausführungen A b b e s kamen zu S c h o t t s Kenntnis, der als Sohn des Besitzers einer Tafelglashütte in dieser Industrie aufgewachsen war und die Schwächen und Schwierigkeiten der Glaserzeugung kannte. Er hatte bereits wissenschaftliche Arbeiten über die Chemie des Glases ausgeführt und eine groß angelegte Studie über anorganische Schmelzverbindungen begonnen, um dem für ihn besonders fühlbaren Mangel an pyrochemischen Kenntnissen zu begegnen. Die erste Frucht der A b b e s'schen Anregung, die Arbeit über Lithiumgläser, deren optische Untersuchung A b b e bereits gemacht hatte, zeitigte zwar nicht den erwarteten optischen Erfolg, aber durch sie wurden die beiden Männer einander entgegengeführt, deren Zusammenarbeit die Aufgabe so erfolgreich lösen sollte.

<sup>1)</sup> Vortrag, gehalten auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker zu Frankfurt a. M.

Es würde zu weit führen, die Einzelheiten, die bei der Gründung des Jenaer Betriebes mitwirkten, weiter zu verfolgen. Wer sich dafür interessiert, wolle darüber in der kürzlich erschienenen Schrift von Z s c h i m m e r: „Über die Glasindustrie in Jena“, nachlesen. Nur das möge noch erwähnt werden, daß auch von anderer berufener Seite die Notwendigkeit hervorgehoben wurde, daß etwas zur Hebung der Glaserzeugung für wissenschaftliche Zwecke getan werden müßte. F ö r s t e r, der damalige Direktor der Berliner Sternwarte und der Normaleichungskommission, regte in einer Denkschrift an das preußische Kultusministerium die Gründung eines staatlichen Laboratoriums zur Erschmelzung für optische und andere wissenschaftliche Zwecke geeigneten Glases an. Dieser Anregung, die auch H e l m h o l t z lebhaft unterstützte, wurde insofern stattgegeben, als das Jenaer Unternehmen, von dem man inzwischen Kenntnis erhalten hatte, durch das preußische Kultusministerium mit einer namhaften Geldsumme unterstützt wurde.

Die Art und Weise, wie man in Jena zu Werke ging, die gestellte Aufgabe zu lösen, war zunächst die jedem Chemiker geläufige. Die Schmelzen wurden vorerst in kleinen Mengen im Laboratorium mit dem Gasgebläseofen ausgeführt, und an den erhaltenen Gläsern wurden die Eigenschaften, auf die es ankam, so gut es ging und soweit es erforderlich war, bestimmt. Die Chemie lieferte für diese synthetischen Arbeiten zwar einige Anhaltspunkte, im großen ganzen wurde aber ohne alle Voraussetzungen geschmolzen; was an Gläsern und über Gläser bis dahin bekannt war, wurde absichtlich unbeachtet gelassen.

Die Versuche wurden jedesmal nur in Rücksicht auf die Eigenschaften ausgeführt, die das Glas haben sollte; eine systematische und vollständige Bearbeitung war zu weitausschauend und führte nicht schnell genug zum Ziel. Die große Summe, zu der die Versuchsschmelzen mit der Zeit angewachsen waren, gab zwar einen allgemeinen Überblick über die Zusammensetzungen, die brauchbare Gläser lieferten; man ahnte mit einer erstaunlichen Sicherheit die Eigenschaften, die einer Schmelze von gegebener Zusammensetzung zukamen, jedoch man hatte keine volle Sicherheit darüber, was sich durch Abänderung der Zusammensetzung an besonderen Eigenschaften erreichen läßt. Hierzu war das Studium der Gläser von einem allgemeineren Gesichtspunkte aus erforderlich, und das erwies sich um so notwendiger, je mehr es im Laufe der Zeit galt, die letzten Feinheiten herauszuholen, die sich durch Änderung der Zusammensetzung herausholen ließen.

Solche systematische Arbeiten sind in neuester Zeit aufgenommen worden. Sie sind zwar noch nicht weit über die ersten Anfänge hinausgediehen, immerhin können wir uns mit ihrer Hilfe einen Überblick

verschaffen über die chemische Natur der in Jena geschmolzenen Gläser und über manche Erscheinungen, die sich im Schmelzbetrieb zeigen.

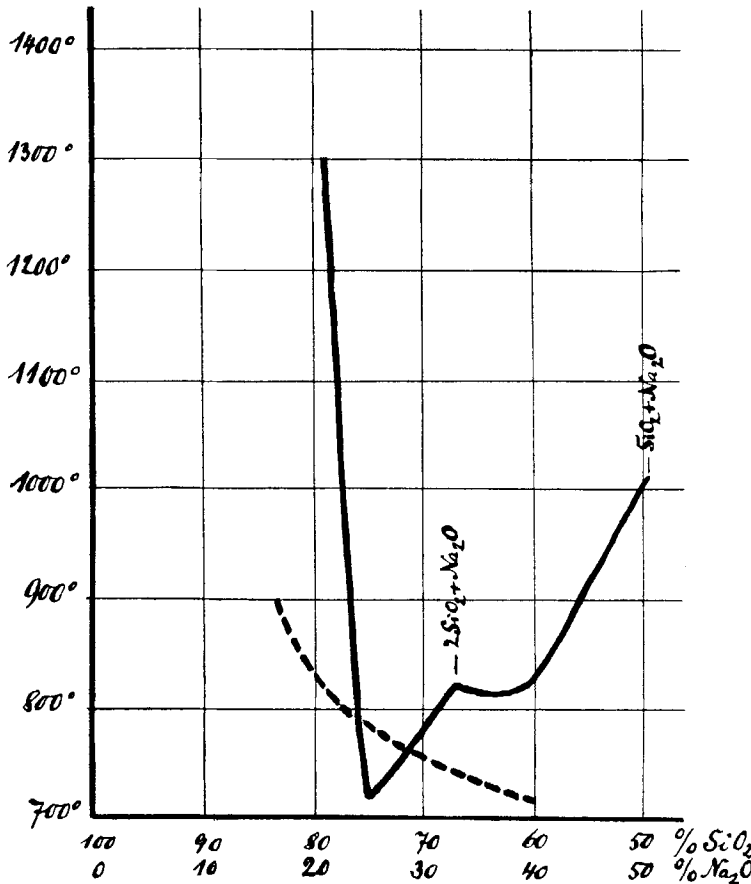
Um die — selbst bei einer kleinen Anzahl von Komponenten — unbegrenzte Menge von Gläsern verschiedener Zusammensetzung übersichtlich zusammenfassen zu können, trägt man sie zweckmäßig in ein Koordinatensystem in der Weise ein, wie es die Tafel II als Beispiel zeigt. Der Nullpunkt des Koordinatensystems stellt reine  $\text{SiO}_2$  dar. Nach rechts sind die Teile  $\text{CaO}$  aufgetragen, nach oben

Einen flüchtigen Einblick in die Chemie des Glases geben uns einige in Jena an einfach zusammengesetzten Schmelzen ausgeführte Untersuchungen.

Das Natriumsilicat ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) vermag in der Schmelzhitze Kieselsäure aufzunehmen, und zwar um so mehr, je höher die Schmelztemperatur gehalten wird. Beim Erkalten scheiden Lösungen, die an  $\text{SiO}_2$  reich sind, diese wieder ab. Es treten aber leicht Übersättigungsercheinungen auf, wie ja überhaupt die in den zähflüssigen Schmelzen verlaufenden Vorgänge starke Verzögerungen erleiden können. Daß es

Gläser überhaupt gibt, verdanken wir ja gerade diesen Erscheinungen; die Gläser sind bekanntlich als unterkühlte Flüssigkeiten von sehr großer innerer Reibung aufzufassen und stellen meist übersättigte Lösungen dar.

Für die Beurteilung einer Schmelze hinsichtlich ihrer glasigen Eigenschaften ist die Kenntnis der Temperatur von Wichtigkeit, oberhalb der eine Krystallisation der Masse oder die Abscheidung einer Komponente nicht mehr eintritt. Diese „obere Entglasungstemperatur“, wie wir sie genannt haben, im Gegensatz zu der unteren Entglasungstemperatur, unterhalb welcher die Krystallisation wegen zu großer Zähigkeit der Schmelze nicht mehr statt hat, ist für die aus Kieselsäure und Natron bestehenden Schmelzen aus der Tafel I zu entnehmen. Wie man sieht, sinkt sie von der Zusammensetzung an, die dem Metasilicat entspricht, bei steigendem Kieselsäurezusatz zuerst schnell, dann steigt sie ein wenig wieder an, bis 2 Mol.  $\text{SiO}_2$  auf 1 Mol.  $\text{Na}_2\text{O}$  kommen. Bei kieselssäurereichen Schmelzen geht sie dann wieder stark herunter, um schließlich wieder steil hochzugehen.



Tafel I.  $\text{SiO}_2$ — $\text{Na}_2\text{O}$ .

— obere Entglasungstemperatur.  
- - - Linie gleicher Zähigkeit.

die Teile  $\text{Na}_2\text{O}$ , die auf 100 Teile  $\text{SiO}_2$  kommen. Auf der Abszissenachse liegen also die Schmelzen, die aus Kieselsäure und Kalk zusammengesetzt sind, auf der Ordinatenachse diejenigen, deren Komponenten  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Na}_2\text{O}$  sind. Eine vierte und weitere Komponenten graphisch einzuführen, gelingt, wenn anstatt reiner  $\text{SiO}_2$  als Nullpunkt des Koordinatensystems 100 Teile Kieselsäure + einer bestimmten Menge einer oder mehrerer anderer Komponenten gesetzt wird. Man erhält so mehrere Darstellungen, die leicht und übersichtlich aufeinander bezogen werden können. Korrespondierende Punkte besitzen dann gleiche Zusammensetzung, die des einen Punktes ist nur vermehrt um diejenige Menge einer anderen Komponente, um die auch die Kieselsäure des Nullpunktes vermehrt worden ist.

Von gleicher Wichtigkeit ist die Kenntnis der Zähigkeit, die die Schmelze bei der oberen Entglasungstemperatur besitzt.

Wird ein Glas im Hüttenbetrieb verarbeitet, so muß es längere Zeit auf einer Temperatur gehalten werden, bei der die Zähigkeit der Masse für die Verarbeitung eine günstige ist. Würde bei dieser Temperatur leicht Krystallisation eintreten, so wäre die Schmelze nicht brauchbar. Ein Glas wird sich also um so günstiger verhalten, je zähflüssiger es bei der oberen Entglasungstemperatur ist.

Leider liegen vollständige Messungen der Zähigkeit bei verschiedenen Temperaturen noch nicht vor. Es ist indessen an Glasfäden die Temperatur gemessen worden, bei der sie eine bestimmte Zähigkeit besitzen. Diese Temperaturen gleicher Zähig-

keit sind aus der Tafel I zu entnehmen. Je weiter die obere Entglasungstemperatur über der Zähigkeitslinie liegt, um so dünnflüssiger wird die Schmelze sein, und um so leichter wird sie beim Abkühlen krystallisieren.

Wie die Erfahrung lehrt, ist die Glasigkeit am größten bei einem  $\text{SiO}_2$ -Gehalt von etwa 75%, also in der Tat da, wo die Schmelzen bei der oberen Entglasungstemperatur die größte Zähigkeit besitzen. Auf dem aufsteigenden Teil der Entglasungskurve nimmt die Glasigkeit schnell wieder ab. Sehr kieselsäurereiche Natronsilicateschmelzen erstarren daher nicht mehr glasig.

Überhaupt ist es bisher nicht gelungen, der reinen Kieselsäure nahekommende Gläser herzustellen, nicht nur aus dem Grunde, weil die Schmelzbarkeit zu hoch würde, sondern besonders, weil diese Schmelzen zu leicht entglasen.

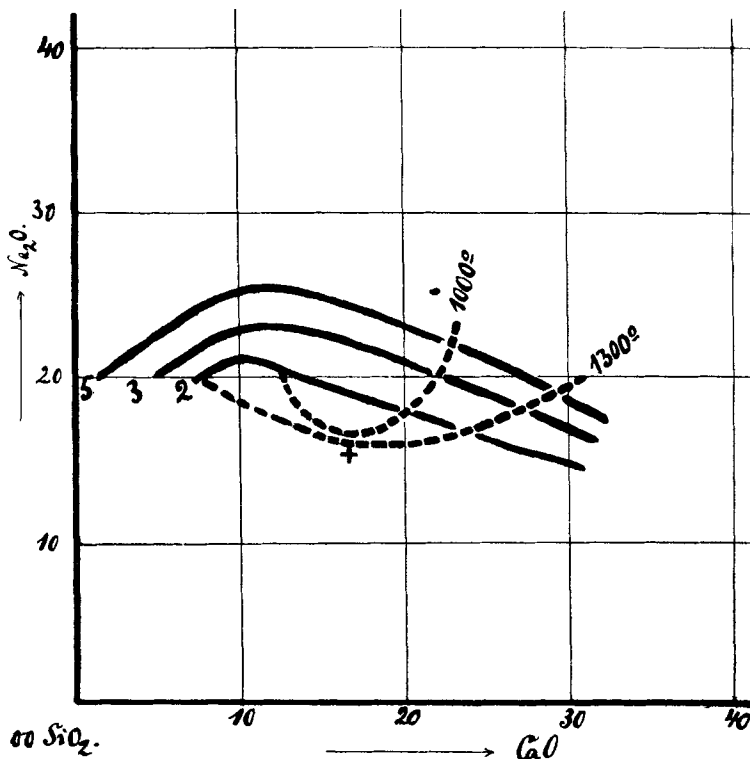
Andere für die Glasindustrie wichtige Lösungsmittel für Kieselsäure sind die Silicate des Kaliums und des Bleies, ferner die Borate der Alkalien und des Bleies. Phosphate und Fluoride können unter gewissen Bedingungen mit anderen silicatischen Gläsern zusammengeschmolzen werden, ohne daß der glasige Charakter der erkalteten Schmelze eine Einbuße erleidet. Vielfach geben sie aber zu Trübungen Anlaß. Die meisten Milchgläser, die im Hüttenbetriebe geschmolzen werden, verdanken ihre trübe Beschaffenheit dem Ca-Phosphat oder -Fluorid. Bezüglich des letzteren sei erwähnt, daß das Fluor beim Schmelzen sich nicht — wie vielfach angenommen wird — vollständig als Siliciumfluorid verflüchtigt; es bleibt vielmehr in beträchtlichen Mengen im Glase zurück und bewirkt eine wesentliche Änderung der physikalischen Eigenschaften und gegebenenfalls die Trübung.

Es soll aber nicht gesagt werden, daß die genannten Phosphate und Fluoride die abgeschiedenen Stoffe seien, die die Trübung verursachen, im Gegenteil sprechen andere Beobachtungen dafür, daß  $\text{SiO}_2$  in sehr fein verteilter Form sich abscheidet. Sehr kieselsäurereiche Natronkalkgläser trüben sich beim Erkalten auch ohne Phosphatzusatz. Das Gebiet der trüben Gläser wird bei Phosphat- oder Fluoridzusatz immer größer, je größer der Phosphat- oder der Fluoridgehalt gemacht wird.

Die Silicate der Alkalien können neben Kieselsäure noch die Silicate vieler Metalle aufnehmen und damit glasig erstarren. Beim Natronkalkglas, dem gewöhnlichen Fensterglas, nimmt man an, daß sich wegen der damit verbundenen Vermehrung

der Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einflüsse dabei ein Doppelsilicat bildet. Es ist indes zu bemerken, daß in den Entglasungsprodukten wohl Calciumsilicat und freie  $\text{SiO}_2$  angetroffen worden ist, aber wohl noch niemals das krystallisierte Doppelsilicat. — Das Calcium kann in diesen Gläsern durch eine ganze Reihe anderer Metalle ersetzt werden, wie Mg, Sr, Ba, Zn, Cu usw., ohne daß dadurch der allgemeine Charakter des Glases eine wesentliche Änderung erfährt.

Natriumsilicat löst neben Kieselsäure noch Tonerde auf zu Gläsern, die bei höherem  $\text{SiO}_2$ - und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt schwer schmelzbar werden und äußerst



Tafel II.  $\text{SiO}_2$ — $\text{Na}_2\text{O}$ — $\text{CaO}$ .

— Linien gleicher Haltbarkeit; die dabeistehenden Zahlen bezeichnen den Grad der Zersetzlichkeit.

- - - Linien gleicher Entglasungstemperatur.

geringe Neigung zum Entglasen besitzen. Hier ist die Bildung eines Doppelsilicats von der Zusammensetzung des Albits zweifellos.

Über den Einfluß, den der Kalk bei seiner Einführung in ein Natronsilicatglas ausübt, gibt die Tafel II einen Überblick.

Das Gebiet des gewöhnlichen Fensterglases wird umgrenzt durch Haltbarkeitskurven und durch Linien gleicher Entglasungstemperatur. Die Kurven gleicher Zähigkeitstemperatur sind hier nicht eingezeichnet; sie verlaufen in der Nähe der Linie  $\text{Na}_2\text{O}$  20 ungefähr parallel dieser Linie. Die Zähigkeitstemperaturen steigen nach der Abszissenachse zu, aber bei weitem nicht so schnell, wie die obere Entglasungstemperatur. Nach der Abszissenachse zu nimmt also die Glasigkeit schnell ab. Oberhalb des Punktes, welcher dem hypothetischen Doppelsilicat entspricht (auf Tafel II durch + bezeichnet),

sind die Zusammensetzungen der Fenstergläser zu suchen. Weiter nach oben wird die Haltbarkeit zu gering, während die Glasigkeit besser wird; nach den übrigen Seiten nimmt die Glasigkeit ab. Auf der kalkärmeren Seite scheidet sich leicht  $\text{SiO}_2$  ab, auf der anderen Seite krystallisiert leicht Kalksilicat aus. Der Glasschmelzer wird also durch die Forderung, ein haltbares Glas herzustellen, in den Einschnitt hineingedrängt, der durch die Linie gleicher Entglasungstemperatur gebildet wird. Nach der reinen Kieselsäure zu gibt es kein glasiges Gebiet.

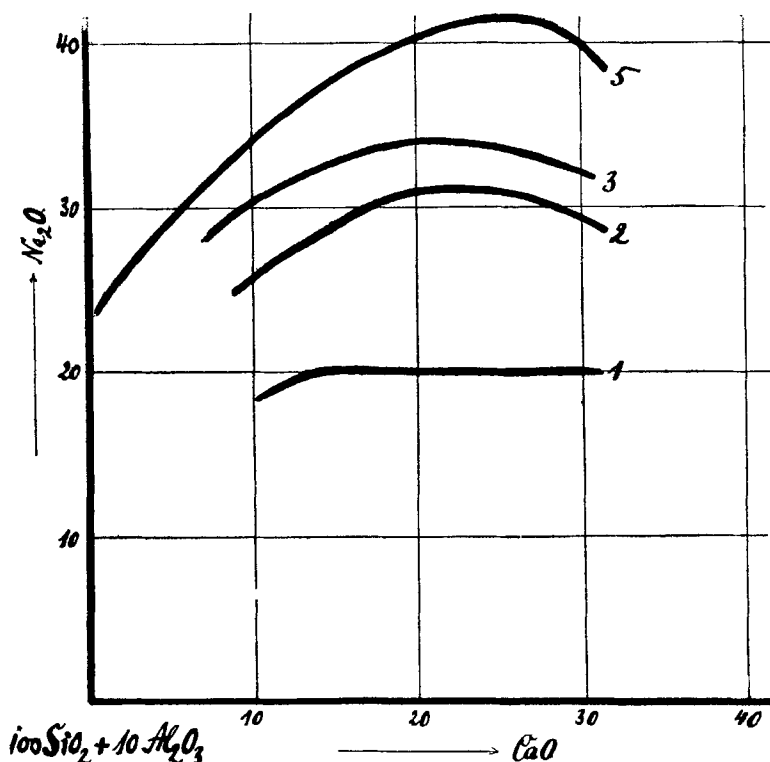
Tafel III, verglichen mit Tafel II, zeigt den Einfluß der Tonerde auf die Haltbarkeit der Natronkalkgläser. Die tonerdehaltigen Gläser besitzen

den Einfluß der Borsäure, die ungefähr im gleichen Sinne wie die Tonerde wirkt. Die chemische Ursache ist hier aber eine andere. Während dort feldspatartige Verbindungen sich bilden, deuten viele Tatsachen darauf hin, daß die Borsäure als die stärkere Säure aus dem Natronsilicat  $\text{SiO}_2$  frei macht: Der Gehalt an ungebundener  $\text{SiO}_2$  wird durch den Borsäurezusatz also erhöht und damit die Haltbarkeit vermehrt.

Ganz ähnliche Diagramme ergeben die Gläser, in denen der Kalk durch andere Metalloxyde, wie  $\text{MgO}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{ZnO}$ , ersetzt ist. Die Haltbarkeitskurven weisen zwar kleine Unterschiede auf, im großen ganzen ist aber ihr Verlauf ein ähnlicher.

Beim Blei erstreckt sich das glasige Gebiet bis zur alkalifreien Abszissenachse hin.

Viele Schmelzen, die im Laboratorium anscheinend sehr gute Schmelzen gegeben haben, erweisen sich, wenn sie in den Hüttenbetrieb übernommen werden sollen, als unbrauchbar. Es werden da an die Glasigkeit viel größere Ansprüche gestellt, als im Laboratorium. Die Zeiträume, die die Glasmasse braucht, um das kritische Temperaturgebiet, wo leicht Krystallisation eintritt, zu durchlaufen, sind dort viel größer und damit auch die Möglichkeit der Bildung von krystallinischen Abscheidungen. Mit dem Übergang aus dem Stadium des Laboratoriumsversuches in den großen Maßstab beginnen daher erst die eigentlichen Schwierigkeiten. Die Opfer an Arbeit, Zeit und Material, die früher dann noch nötig waren, standen in gar keinem Verhältnis zu den Aufwendungen des Laboratoriumsversuches; kein



Tafel III.  $\text{SiO}_2$ — $\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{Na}_2\text{O}$ — $\text{CaO}$ .

— Linien gleicher Haltbarkeit; die dabei stehenden Zahlen bezeichnen den Grad der Zersetzlichkeit.

durchweg eine größere Haltbarkeit, als die entsprechenden tonerdefreien Schmelzen. Die Entglasungstemperaturen können hierfür leider nicht angegeben werden; sie werden ebenfalls durch die Tonerde stark beeinflusst, so daß den tonerdehaltigen Schmelzen eine größere Glasigkeit zukommt, als den tonerdefreien.

Es ist bekannt, daß das Fensterglas vor der Glasbläserlampe nicht zu verarbeiten ist, weil es beim Erhitzen sehr leicht entglast. Führt man Tonerde ein, so werden Gläser erhalten, die viel weniger leicht entglast. Das trifft bei dem Thüringer Glas zu, welches in großen Mengen zu physikalischen und chemischen Geräten und Apparaten verwendet wird, die vor der Lampe hergestellt werden. Hier wirkt allerdings im gleichen Sinne auch der Kaligehalt, den diese Gläser neben Natron haben.

Die Tafel IV, verglichen mit Tafel III, zeigt

Wunder, daß dieser zeitweilig sehr in Mißkredit gekommen war. Eine vorgeschrittenere Laboratoriumstechnik hat hier aber viel gebessert. Heute gehört das Studium von Betriebsschwierigkeiten und ihre Hebung zu den wichtigsten Aufgaben des Versuchslaboratoriums.

Sehen wir uns nunmehr die verschiedenen im Jenaer Betrieb geschmolzenen Glasarten an, so gebührt den optischen Gläsern, mit denen die Jenaer Arbeiten begonnen wurden, die erste Stelle.

Die Optik stellte der Glasschmelzerei, soweit die Zusammensetzung der Gläser in Betracht kommt, Aufgaben zweierlei Art: Es galt, Gläser zu schmelzen, die bei gleicher Brechung eine größere Mannigfaltigkeit in der Dispersion zeigten, oder die bei gleicher Dispersion Abstufungen in der Brechung zuließen. Die alten, in der Optik verwendeten Gläser gaben das Bild einer einfachen Reihe, in der

die Dispersion in dem Maße zunimmt, als die Brechung wächst. Es waren also Gläser ausfindig zu machen, die von der einfachen Linie abweichen.

Die Mittel, mit denen der Fortschritt erreicht wurde, waren in den neu eingeführten Elementen gegeben. Besonders wertvoll hatten sich Zn und Ba erwiesen, mit denen hohe Lichtbrechung bei geringer Farbenzerstreuung erzielt werden konnte.

Die zweite Aufgabe bestand darin, Kron- und Flintglaspaaire herzustellen, bei denen der Gang der Dispersion in den verschiedenen Abschnitten des Spektrums nach Möglichkeit proportional war, zum Zweck, das sog. sekundäre Spektrum in Kron- und Flintglaskombinationen zu beseitigen.

Die bis dahin verwendeten Flintgläser gaben ein Spektrum, das gegenüber dem der Krongläser nach dem blauen Ende hin stark gedehnt war. Die Versuche zeigten nun, daß  $B_2O_3$  die Eigenschaft besitzt, die Dehnung des blauen Endes rückgängig zu machen, ohne daß die mittlere Dispersion geändert wird. Die Borsäure ist so die Grundlage geworden für die Flintgläser, die eine Verminderung des sekundären Spektrums geben sollen.

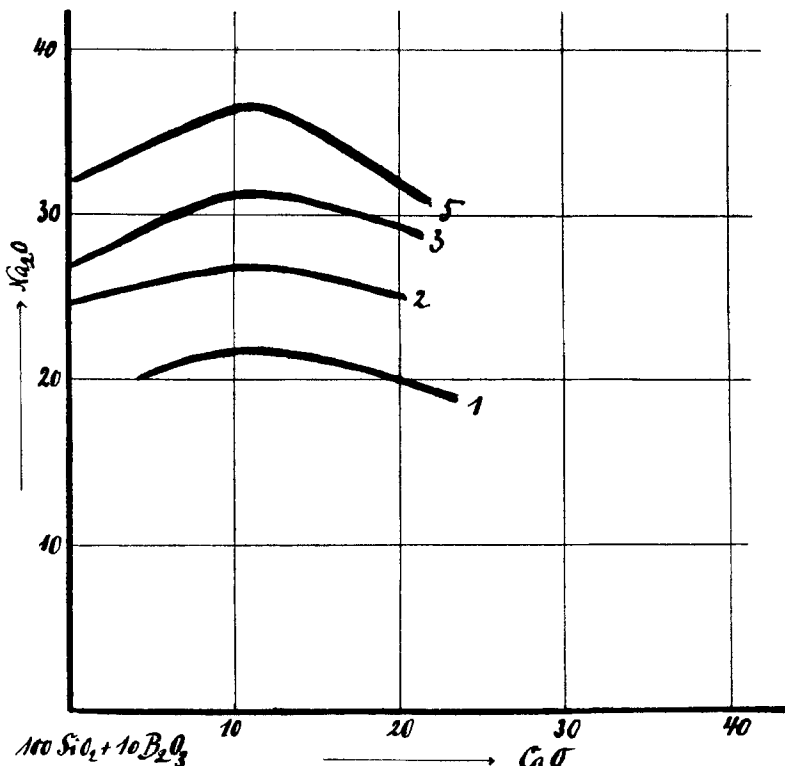
War es nun möglich, diese Versuche über die Abhängigkeit der optischen Eigenschaften von der chemischen Zusammensetzung in verhältnismäßig kurzer Zeit durchzuführen — sie sind lediglich Vorversuche gewesen, für die folgende Aufgabe —, so brachte die Darstellung dieser Gläser im Hüttenbetrieb und ihre praktische Verwendung in den optischen Instrumenten eine Reihe ungeahnter Schwierigkeiten.

Die Optik verlangt von den Gläsern Farblosigkeit und Homogenität, in stofflicher und optischer Hinsicht, d. h. das Fehlen von Schlieren und Spannungen, und sie sollen unveränderlich sein gegenüber chemischen Einflüssen, denen sie ausgesetzt sind, besonders gegenüber dem Feuchtigkeitsgehalt der Luft. Sollen sie im großen darstellbar sein, so dürfen sie während des regelrechten Arbeitsganges weder Trübungen, noch Ausscheidungen irgend welcher Art zeigen.

Diese Anforderungen sind durch Änderung der chemischen Zusammensetzung nur teilweise erfüllbar; es müssen daher Kompromisse geschlossen werden, um dem Optimum an den geforderten Eigenschaften möglichst nahe zu kommen. Je besser nun die physikalisch-chemischen Kenntnisse von den Schmelzvorgängen, von den physikalischen Eigenschaften der Gläser in ihrer Abhängigkeit von

der chemischen Zusammensetzung werden, je weiter die Technik des Glasschmelzens ausgebildet wird, um so näher kommen wir diesem Optimum, dem Ziel, dessen volle Erreichung bei der Fülle der Faktoren, die beachtet werden wollen, noch in weiter Ferne liegt.

Eine optische Aufgabe anderer Art ist das Studium der Lichtabsorption der Gläser. Bekanntlich ist Quarzglas, ebenso auch glasige Borsäure für kurzwellige Strahlen bis zu kleinen Wellenlängen durchlässig. Die Durchlässigkeit dieser Stoffe wird durch Einführung von Metalloxyden verringert, wobei die Natur des Metalles von Einfluß ist; so wirkt Natrium stärker als Kalium, Blei absorbiert



Tafel IV.  $SiO_2-B_2O_3-Na_2O-CaO$ .

Linien gleicher Haltbarkeit; die dabei stehenden Zahlen bezeichnen den Grad der Zersetzlichkeit.

besonders stark. Unter Einhaltung geeigneter Vorichtsmaßregeln lassen sich im Kleinen immerhin Gläser schmelzen, deren Durchlässigkeit viel größer ist, als der auf dem gewöhnlichen Wege geschmolzenen. Es gelang schließlich, nach einem besonderen Verfahren durchlässigere Gläser auch im Hüttenbetriebe herzustellen, die unter der Bezeichnung UV-Gläser oder Uviolgläser zweckmäßige Verwendung finden, besonders in der Astrophotographie, ferner in Gestalt der Uviolquecksilberlampe in der Medizin zur Heilung von Hautkrankheiten u. dgl. und in der chemischen Technik, namentlich in der Leinölindustrie.

Was die eigentlichen Farbgelber anlangt, so war die Aufgabe, welche zu lösen war, die, möglichst vollkommene Lichtfilter herzustellen. Die Gläser sollen bestimmte Teile des Spektrums möglichst vollkommen absorbieren und für den übrigen bleiben-

den Teil möglichst durchlässig sein. Als färbende Zusätze dienen bekanntlich Oxyde, Sulfide, Selenide bestimmter Metalle und gegebenen Falles auch Metalle selbst in feinverteiltem Zustande. Die färbende Wirkung dieser Zusätze hängt zum Teil auch von der Zusammensetzung des Glases, in dem sie gelöst werden, ab.

Die Erfolge, die die Jenaer Glasschmelzerei auf dem Gebiete des optischen Glases erzielt hatte, erregte die Aufmerksamkeit der Physiker und der Chemiker. Die neuen Gläser wurden nicht nur auf ihr optisches Verhalten nach allen Richtungen hin untersucht, sondern es wurden auch ihre mechanischen, thermischen und elektrischen Eigenschaften zahlenmäßig bestimmt. Sie gaben Veranlassung, die Widerstandsfähigkeit der Gläser überhaupt gegen chemische Einflüsse zu erörtern, Untersuchungen, die seitens der physikalisch-technischen Reichsanstalt namentlich von *Mylius* und *Förster* mit großer Vollständigkeit durchgeführt worden sind. Alle diese Arbeiten, soweit sie bis 1900 erschienen sind, wurden von *Hovestadt* in seinem Buche: „Jenaer Glas“, zusammengestellt.

Auf mechanischem und thermischem Gebiete sind die Arbeiten von *Winkelmann* in Jena und seinen Schülern besonders hervorzuheben, weil sie auf die weitere Ausgestaltung des Jenaer Unternehmens nicht ohne Einfluß geblieben sind. Die bei diesen Bestimmungen erhaltenen Werte wurden mit der Zusammensetzung in Beziehung gesetzt und für die einzelnen Oxyde unter Annahme additiven Verhaltens Koeffizienten gewonnen, aus denen sich die Werte für neue Gläser berechnen ließen. Daß dieses Rechnungsverfahren ohne größere Fehler möglich war, liegt daran, daß die in Betracht kommenden Gläser in ihrem chemischen Aufbau in der Regel keine großen Verschiedenheiten zeigten. Bei eingehenderen neueren Untersuchungen, die im Laboratorium des Glaswerkes gemacht wurden, sind beträchtliche Abweichungen zu verzeichnen gewesen.

Für die Verwendung des Glases als auch für die Verarbeitung ist sein Verhalten gegenüber Temperaturwechsel von Bedeutung. Kühlt sich ein heißer, noch weicher Glasgegenstand schnell ab, so bilden sich Dichteunterschiede in der Glasmasse aus, die zu Spannungen Veranlassung geben. Ein Rohr ist nach seiner Herstellung, wenn man seinen Querschnitt betrachtet, außen in der Richtung des Umfanges zusammengepreßt, innen aber gedehnt; es herrscht außen Druckspannung, innen Zugspannung. Gegen Mißhandlung ihrer Außenseite zeigen solche Röhren wegen der herrschenden Druckspannung große Unempfindlichkeit. Man unterwirft sie daher bei der Herstellung keinem besonderen Kühlverfahren, was sonst mit allen Glasgegenständen geschieht. Eine Verletzung der Innenseite dagegen verursacht besonders bei etwas starkwandigen Röhren fast unausbleiblich ein Zerspringen.

Röhren, bei denen außen Druckspannung herrscht, innen aber Zugspannung, besitzen gegenüber spannungsfreien, also gekühlten manche Vorzüge. Wird ein solches Rohr im Inneren einer Temperatur ausgesetzt, die beträchtlich höher ist, als die der Umgebung, so wird es infolge der thermischen Ausdehnung der inneren Glasmasse seine

Spannung zuerst verlieren müssen, bevor es die entgegengesetzte Spannung, die zum Zerspringen Veranlassung geben kann, aufnimmt: es wird also bedeutend höhere Temperaturdifferenzen zwischen innen und außen vertragen können, als ein spannungsfreies Rohr.

Zu einem ähnlichen Ergebnis kommt man, wenn Röhren einem inneren Druck ausgesetzt werden, und wenn Druck und Temperatur gleichzeitig wirken, wie es bei Wasserstandsgläsern an Dampfkesseln der Fall ist. Spannungsfreie Röhren sind für diesen Zweck ganz unbrauchbar.

Die Empfindlichkeit gegen Verletzung der Innenseite gespannter Röhren ist ein Übelstand, der dadurch beseitigt werden konnte, daß man sie aus zwei Gläsern verschiedener Wärmeausdehnung anfertigte. Besitzt das innere Glas kleinere Ausdehnung gegenüber dem äußeren, so kommt die gedehnte Schicht zwischen zwei zusammengedrückte Schichten zu liegen; sowohl die äußere als auch die innere Seite sind jetzt gegen Verletzung wenig empfindlich. Solche Röhren kommen als Verbundglasröhren in den Handel und finden besonders als Wasserstandsgläser an Dampfkesseln Verwendung.

Ist die Volumenzunahme des Glases beim Erwärmen nur klein, so bilden sich naturgemäß überhaupt nicht so starke Spannungen aus; Gläser mit geringer Wärmeausdehnung sind wenig zum Springen bei schnellem Temperaturwechsel geneigt. Die Jenaer Gläser, die im Gebrauch großen Temperaturschwankungen ausgesetzt sind, wurden deshalb so zusammengesetzt, daß sie einen möglichst kleinen Ausdehnungskoeffizienten bekamen.

Das Glas, bei dem damit am weitesten heruntergegangen werden konnte, weil andere Anforderungen erst in zweiter Linie zu berücksichtigen waren, ist das Glas für Gasglühlichtzylinder, das in der Tat gegen schroffen Temperaturwechsel, abgesehen vom Quarzglas, eine erstaunliche Widerstandsfähigkeit besitzt.

Neben den optischen Arbeiten waren gleich zu Anfang der Jenaer Tätigkeit Versuche zu machen, ein Glas für Thermometer herzustellen, das geringere Nullpunktverschiebungen beim Gebrauch bedingte, als das Thüringer Glas, aus dem damals die Thermometer gefertigt wurden. Es stellte sich dabei bald heraus, daß die starke Depression des Eispunktes nach dem Gebrauch der Thermometer bei höherer Temperatur durch die gleichzeitige Anwesenheit von Kali und Natron bedingt war.

Das Resultat dieser Versuche war das Jenaer Normalthermometerglas mit der Schmelznummer 16 III, das nach Vereinbarung mit der physikalisch-technischen Reichsanstalt in immer gleichbleibender Zusammensetzung geschmolzen wird und zu seiner Kenntlichmachung mit einem roten Streifen versehen in den Handel kommt. Seine thermische Ausdehnung stimmt mit der des Platins so weit überein, daß es, damit zusammengeschmolzen, eine haltbare und gasdichte Verbindung gibt.

Späterhin wurde das Borosilicatglas 59 III geschmolzen, das sich wegen seiner Schwermelzbarkeit besonders für hochgradige Thermometer — bis 500° — eignet. Es besitzt noch etwas bessere thermometrische Eigenschaften. Seine Ausdehnung ist bedeutend niedriger, als die des Normalglases;

es läßt sich daher nicht an Platin dauerhaft an schmelzen.

Gerätéglass und Verbrennungsröhrenglass dürften genügend bekannt sein. Beide besitzen verhältnismäßig geringe Wärmeausdehnung, sind also gegen schroffen Temperaturwechsel widerstandsfähiger als gewöhnliche Gläser. Das Verbrennungsröhrenglass wird beim langsamen Abkühlen oder beim Wiedererweichen milchweiß getrübt.

Fassen wir die Tatsachen kurz zusammen, denen das Jenaer Glaswerk den Aufschwung verdankt, welchen es in den 25 Jahren seines Bestehens genommen hat, so ist in erster Linie die weitgehende Anpassung der Gläser an ganz bestimmte Zwecke zu erwähnen. Diese war nur möglich durch die starke Vermehrung der Glastypen und, Hand in Hand gehend, durch die Einführung von Elementen, die bis dahin in der Glastechnik nicht verwendet wurden.

Diese Spezialisierung wäre aber niemals gelungen, wenn nicht die interessierten wissenschaftlichen Kreise behilflich gewesen wären. Es wäre ausgeschlossen gewesen, die zahlreichen und meist äußerst subtilen Messungen physikalischer und chemischer Eigenschaften im Laboratorium des Glaswerkes auszuführen; dazu war die Mitarbeit vieler geschulter wissenschaftlicher Kräfte erforderlich.

Wissenschaftliches Interesse allein hätte freilich nicht zu dem industriellen Erfolg führen können. Der Bedarf an Gläsern, die für wissenschaftliche Instrumente gebraucht werden, ist zu gering, als daß ein Unternehmen von der Größe des Jenaer Werkes damit beschäftigt würde. Es mußte noch die Verwertung der gewonnenen Kenntnisse für Gegenstände des täglichen Gebrauchs dazu kommen, deren Herstellung eine rein technisch-industrielle Ausgestaltung des Betriebes erforderte, wie er in der Fabrikation der Jenaer Gasglühlichtzylinder vorhanden ist. [A. 192.]

## Schwefelsäure aus Gips.

Von HEINRICH TREY, Riga.

(Eingeg. d. 11./9. 1909.)

Die Technik der Gewinnung von Schwefelsäure aus Sulfiden oder aus Schwefel ist in den letzten Dezennien in hohem Maße vervollkommen worden, so daß es müßig erscheinen mag, nach einem Verfahren, sie aus anderen schwefelhaltigen Rohstoffen herzustellen, zu suchen. Lunge äußert sich hierzu in folgenden Worten: „Am wenigsten dürfte heutzutage Aussicht hierauf vorhanden sein, wo so große Schätze von reichen kupferhaltigen und anderen Pyriten aufgeschlossen worden sind, daß zunächst mit diesen an Billigkeit kein anderes Material konkurrieren kann<sup>1)</sup>.“ Ist dieser Äußerung im allgemeinen auch zuzustimmen, so liegen die Verhältnisse doch anders in Ländern, in welchen keine Pyrite vorkommen. Hier müssen diese über weite Strecken herbeigeschafft werden,

wodurch erhebliche Kosten erwachsen, die einen höheren Preis der Schwefelsäure an solchen Orten verursachen. Man sollte deshalb zu ihrer Herstellung in Gegenden, welche der Sulfide ermangeln, statt solcher aber große Ablagerungen von Gips aufweisen, danach streben, diesen als Ausgangsmaterial zu benutzen. Falls es gelänge, die Zerlegung des Gipses leicht zu bewirken, wäre die Vorbedingung dabei erfüllt. — Als geeignetes Mittel hierzu käme wohl nun in erster Reihe das Siliciumdioxid in Betracht, weil es fast überall als Sand in ausgiebiger Menge leicht zugänglich ist. Darum müßte zunächst festgestellt werden, welches die günstigsten Bedingungen zur Zersetzung des Gipses durch Glühen mit Siliciumdioxid sind.

Vorschläge, den Gips zur Herstellung von Schwefelsäure zu verwerten, haben bereits in früherer Zeit eine ganze Reihe von Autoren gemacht. Auch auf die Anwendung von Quarz, Sand oder Ton zur Zerlegung von Gips ist schon hingewiesen worden (vgl. Tilghmann<sup>2)</sup>, Kuenzi<sup>3)</sup>, Achereau<sup>4)</sup>), doch entbehren die vorhandenen Angaben, wenigstens soweit die einschlägige Literatur zur Verfügung stand, jeglicher näherer Daten. Es wurden deshalb einige Versuche unternommen, um auf experimenteller Basis eine Lösung des vorliegenden Problems anzubahnen.

Als Ausgangsmaterial dienen roher grauer Gips und roher Alabastergips. Die Proben von den an der Düna, oberhalb Rigas, befindlichen Gipslagern sind von der hiesigen Firma Zelm & Böhm freundlichst zur Verfügung gestellt worden. Die Substanz wurde zuvörderst in der Achatreibschale fein gepulvert und durch feinste Seidengaze gebeutelt, in gleicher Weise das chemisch reine Siliciumdioxid (bezogen von G. A. Kahlbaum, Berlin), wie auch der zur Anwendung gelangende Sand behandelt. Durch Glühen bis zum konstanten Gewicht ist der geringe Wassergehalt des Siliciumdioxids, wie des luftgetrockneten Sandes zuvor ermittelt und in Betracht gezogen worden. Die aliquoten Mengen von Gips und Siliciumdioxid oder Sand wurden sorgfältigst gemischt und sodann im Platintiegel über dem Gebläse erhitzt.

In den folgenden Tabellen enthalten die beiden ersten Kolonnen die angewendete Menge in Grammen, unter t ist die Dauer des Erhitzens, nach welcher der Gewichtsverlust bestimmt wurde, in Minuten angegeben und mit  $\infty$  die Zeit bezeichnet, nach welcher, bei mehrfachem Glühen, keine weitere Verminderung des Gewichts erhalten wurde.

Tabelle I.

Roher grauer Gips und Siliciumdioxid.

Gips	Siliciumdioxid	t	Glüh- rückstand	Gewichts- vermin- derung	Berechn.
g	g		g	%	
1,6987	1,7981	10	2,6839	47,85	
		15	2,5112	58,02	
		20	2,4243	63,14	
		25	2,3782	65,85	
		$\infty$	2,3731	66,27	67,44

<sup>2)</sup> Dingl. Journ. 1847.

<sup>3)</sup> Wagner, Jahresbericht 1858, 95.

<sup>4)</sup> Wagner, Jahresbericht 1866, 271.

<sup>1)</sup> Lunge, Handbuch der Schwefelsäurefabrikation, I, 1008.