

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Heidelberger Chemische Gesellschaft.

Am 3. Mai versammelten sich auf Einladung der Heidelberger Chemischen Gesellschaft im großen Hörsaal des Chemischen Instituts Freunde, Schüler und Verehrer von Theodor Curtius und August Kekulé.

Auf dem Vortragstisch war das von Frau G. Pütter geschaffene Reliefbildnis von Th. Curtius aufgestellt, das nach der Feier in der Vorhalle des Instituts gegenüber den Büsten von Bunsen und Victor Meyer angebracht wurde. Zugleich war die für das Haus Hauptstr. 4 bestimmte bronzene Erinnerungstafel an A. Kekulé ausgestellt, die Bildhauer Schließler geschaffen hat.

Der Vorsitzende begrüßte Herrn Dr. Curtius, den Neffen von Theodor Curtius, sowie Herrn Dr. Stephan Kekulé von Stradonitz, den Sohn des Meisters. Er dankte den Spendern und konnte mitteilen, daß etwa 8000 M. als Victor-Meyer-Theodor-Curtius-Stiftung angelegt wurden, deren Zinsertrag bedürftigen Studierenden der Chemie und physikalischen Chemie für Forschungsarbeiten zugute kommen soll. Alsdann sprachen als Festredner A. Bernthsen über seinen Lehrer August Kekulé, C. Duisberg über seinen Freund Curtius. (Vgl. die Aufsätze am Anfang dieses Heftes.)

### Gemeinschaftstagung der Deutschen Glas- technischen Gesellschaft (DGG) mit der Englischen Society of Glass Technology in London am 2. und 3. Juni 1930.

Es ist bekannt, daß die Kriegezeit und ihre Anforderung an die Optik einen kräftigen, wenn auch nicht den alleinigen Ansporn für das Ausland bedeutet hat, sich von der deutschen Vormachtstellung auf diesem Gebiet freizumachen<sup>1)</sup>. — Die gesamten Probleme der Glastechnik sind außer in Amerika auch in England rasch aufgegriffen und ihre Ergebnisse mit Erfolg für die Industrie nutzbar gemacht worden. Während sich in Amerika das Glasforschungswesen der American Ceramic Society angeschlossen, gründete sich in England die Society of Glass Technology, Sheffield. Nur wenige Jahre später entstand bei uns die Deutsche Glas-technische Gesellschaft (DGG, 1922), Frankfurt a. M. Beide Länder, Deutschland und England, sind also bis heute die einzigen geblieben mit einer fachwissenschaftlich eingestellten Organisation der Glas-technik „unter sich“.

In diesen Jahren fast stürmisch zu nennender Entwicklung der bisher ausgesprochen konservativen Glasindustrie bahnte sich notwendigerweise eine scharfe Beobachtung aller Fortschritte und damit auch bald ein begrüßenswerter Erfahrung- und Gedankenaustausch an, zu welchem Forschungsinstitute und Industriestätten beitrugen.

Das erste Treffen der DGG mit der englischen Society of Glass Technology fand vor zwei Jahren in Aachen statt. Diese Gemeinschaftsarbeit wurde jetzt in London fortgesetzt und gründlicher ausgestaltet.

Es ist leicht einzusehen, daß eine Industrie, die sich noch bis in die heutige Zeit teilweise den Charakter von Manufakturen bewahrt hatte, die also von Handfertigkeitkünsten abhängig war, im Augenblick der einsetzenden Mechanisierung mit einem Schlage überall in der Welt vor denselben Problemen stand. Diese Gleichrichtung der Bestrebungen hat bestimmt wesentlich zu der Gemeinschaftsarbeit beigetragen, sowie zu der Tatsache, daß es heute Glaswerke gibt, die zu den modernsten der Hüttenindustrie überhaupt gehören. Die Ängstlichkeit, dem Fachgenossen Einblick in die Betriebe zu geben, ist gegenseitig eingeräumten Gelegenheiten zu Besichtigungen gewichen. Gerade dieses Aufdecken der betrieblichen Organisation und die Bereitwilligkeit zu Aufklärungen hat denjenigen Mitgliedern der DGG, die an der Besichtigungsreise in England teilnahmen, einen vorteilhaften und dankenswerten Eindruck hinterlassen.

<sup>1)</sup> Siehe Zschimmer, Ztschr. angew. Chem. 43, Nr. 6, S. 122 [1930].

Unter den besuchten Betrieben zeigten einige noch gute alte Glasmacherkunst, wie sie für das Kunstgewerbe nicht leicht zu verdrängen sein wird; andere die vollautomatisierte Glasherstellung in seiner höchsten Vollendung, wie sie hauptsächlich für die Fabrikation von Flaschen und Glühlampenkolben, den einzigen Fertig-Massenartikeln, so durchgreifend besteht. Diese mechanisch hochentwickelten Betriebe<sup>2)</sup> geben zu erkennen, wie weitgehend eine wissenschaftlich-systematische Durchdringung der Probleme zu immer neuen Möglichkeiten hinsichtlich Qualitäts- und Massensteigerung führt<sup>3)</sup>.

Gerade auf einem so neuen Boden wie der Glasforschung erschien es zweckmäßig, Richtlinien auszugeben, die, zunächst rein organisatorisch, alle Messungen auf dieselbe Grundlage bringen sollen. Das ist in den Gemeinschaftssitzungen der beiderseitigen Fachausschüsse angebahnt und auf einigen Gebieten bis zu einem gewissen Abschluß gebracht worden:

Die Glasfabrikation baut sich in der Hauptsache auf den Zähigkeitseigenschaften des Glases auf. Es war also nahelegend, als erstes diejenige Temperaturspanne des Glases einer Art Normung zu unterwerfen, innerhalb welcher sich die für die Verarbeitung wichtigen Eigenschaftsänderungen abspielen. Man gelangte zu folgender Einteilung der zugehörigen Zähigkeiten:

#### Viscositätsbereich

(Obere Kühlttemperatur)  $10^{13}$ — $10^8$ — $10^3$  C. G. S.

Arbeitsbereich, „Länge“ des Glases, die den Verhältnissen fast aller mechanischer Glasverarbeitungsprozesse ausreichend nahekommt und auch einen gewissen Verarbeitungswert des Glases, seine sogenannte „Länge“, definitionsmäßig zu erfassen erlaubt. Das ist der charakteristische Verlauf der Zähigkeit jeder Glasart im Temperaturgebiet der Verarbeitung.

Eine weitere wichtige Eigenschaft des Glases, deren Bearbeitung von den Fachausschüssen in Angriff genommen worden ist, betrifft seine K ü h l f ä h i g k e i t. Hier galt es zunächst, die Ausdehnungsmessungen am Glas zu normalisieren. Dies ist, um ein weiteres Beispiel zu bringen, geschehen, indem zukünftig die Messungen an Stäben von 5 mm Dmr. zwischen 25 und 75°, d. h. gültig für die Temperatur von 0 bis 100°, mit einer Temperatursteigerung von 2° pro Minute auszuführen sind. Als Symbol dieser Messung wurde  $\alpha_{[50]}$  gewählt, worin 50 die mittlere Temperatur bedeutet, und die eckige Klammer ein Zeichen dafür ist, daß es sich um spannungsfreies Glas handelt. — Weiter sind als Symbole für die untere Temperaturgrenze einer Kühlung des Glases, die wohl mit seinem Transformationspunkt zusammenfällt, das Symbol  $T_g$  und für den Erweichungspunkt (maximale Ausdehnung) die Bezeichnung  $M_g$  gewählt worden. Unverkennbar tragen solche Vereinbarungen zu wesentlicher Erleichterung in der internationalen Literatur bei. Interessant ist, daß gerade die Bestimmung bei einer Erhitzungsgeschwindigkeit von 2°/min, mit welcher man statischen Bedingungen möglichst nahekommen wollte, nicht ohne Bedenken angenommen worden ist. E. Berger konnte dagegen einwenden (vgl. Vortrag), daß gerade bei so langsamer Erhitzung der Transformationseffekt verwischt wird oder ausbleibt, während er bei rascherer Steigerung der Temperatur als deutlicher Knickpunkt in Erscheinung tritt. — Nur für technische Zwecke also wurde der erste Vorschlag als maßgebend anerkannt.

In gleicher Weise sind die Haltbarkeitsprüfungen des Glases einer eingehenden Aussprache unterworfen worden. Diese und andere Vereinbarungen erscheinen in einem für beide Gesellschaften verbindlichen Bericht, dem sich zweifellos sehr bald die gesamte Glaswelt anschließen wird.

Weniger abschließend sind die Prüfungsmethoden zur Beurteilung des voraussichtlichen Verhaltens des ff. Materials für Glasschmelzöfen Gegenstand der Verhandlung gewesen. Gerade die Schwierigkeit dieses für den Glasofenbau hoch

<sup>2)</sup> Es soll nicht unausgesprochen bleiben, daß die sozialen, Gewerbeschutz- und hygienischen Einrichtungen, soweit dieselben nebenbei zugänglich waren, keinen gleichwertigen Eindruck machten.

<sup>3)</sup> S. A. Wendler, Maschinelle Glasverarbeitung, Akad. Verlagsges. m. b. H., Leipzig 1929.

bedeutsamen Problems bringt den augenblicklichen Stand der Frage auf eine zwar einfache, aber schwer zuverlässig zu lösende Form, nämlich die Nachprüfung, wie weit die verschiedenen, bisher angegebenen Kleinversuchsmethoden Rückschlüsse auf das Verhalten in der Technik zulassen. Ihnen wird noch ein ausgedehnter Erfahrungsaustausch zu widmen sein.

#### Vorträge\*):

W. L. Bragg: „Die Struktur der Silicate.“

Der Grundzug der Silicatstruktur ist die Stellung des Siliciums innerhalb einer tetraedrischen Gruppe von O-Atomen. Die  $\text{SiO}_4$ -Gruppen untereinander zeigen verschiedene Bindungsweisen. Sie bauen sich zu Komplexen auf, wie  $\text{Si}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Si}_3\text{O}_{10}$ ,  $\text{Si}_6\text{O}_{18}$ , durch eine O-Brücke, doch besteht diese Bindungsweise auch in Kristallen unbeschränkt ausgebreitet zu endlosen Ketten, deren eines Ende unbegrenzt, das andere als Radikal wirkend anzusehen ist (z. B. Pyroxen).

Außerdem kann jedes Tetraeder drei seiner eigenen O-Atome mit den benachbarten teilen (niemals einem allein) und dadurch eine Disposition zur Bildung von Blättchen mit hexagonaler Symmetrie zeigen (z. B. Glimmer). Da auf diese Weise jedes O-Atom des Tetraeders an deren Aufbau teilhat und gesättigt ist, ergibt sich die Verbindungsträgheit von  $\text{SiO}_2$ .

Es kann Silicium durch Aluminium ersetzt werden. Das führt negative Ladung herbei, wodurch der ganze Kristall sich wie ein einziges Radikal verhält. Man findet dann Wassermolekel lose zwischen dem Gitter (z. B. bei den Zeolithen) vor. In keinem Fall fand man bisher in einem Silicat ein Hydroxyl an Silicium gebunden.

E. Zschimmer: „Zur Kompositionstheorie des Glases.“

Von alters her arbeitet man mit einer konstanten Satzformel, anstatt mit einer konstanten Zusammensetzung des Glases, die notwendigerweise eine ständige Anpassung der Satzformel an den Prozentgehalt der Rohstoffe verlangt.

Am empfindlichsten ist die Viscosität des Glases, deren Konstanz für einen Maschinenbetrieb unerlässlich ist. Es genügt ein Eintreten von 0,2% Natron an Stelle von  $\text{SiO}_2$ , um bei 1000° Arbeitstemperatur eine erhebliche Viscositätsänderung herbeizuführen. Umgekehrt genügen 3° C, um eine ebenso große Veränderung mit sich zu bringen.

Um nun die Gesetze der Abhängigkeit von Eigenschaften des Glases von seiner Zusammensetzung leicht gegenwärtig zu haben, ist es notwendig, eine allgemein gültige, zweckmäßige Notierung der Glassynthese herbeizuführen, entweder die Molekül- oder die Massenrechnung. Letztere erscheint als die angebrachte.

Votr. erläutert die Darstellung der Abhängigkeitsgesetze physikalischer Konstanten im Dreistoffsystem durch die über dem Grundfelde schwebende Konstantenfläche. — Für das Vierstoffsystem läßt sich eine Vereinfachung der sonst komplizierten Aufgabe bringen, indem auf einer ausgewählten „Glaslinie“ des Systems  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$  eine senkrechte Bildtafel errichtet wird, die in einer Reihe einfacher Kurven Abhängigkeiten einer Konstanten (z. B. der K. G.) von einer 4. Komponente (z. B.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) erkennen läßt.

Über die dem schmelzenden Gemenge zugrundeliegenden Reaktionen Aufklärendes zu bringen, ist wichtig, weil zwar wohl die Komponenten dieser Gemenge schon behandelt worden sind, aber seltener unter den der Glasschmelze angenäherten Bedingungen:

W. E. S. Turner: „Das Studium der chemischen Reaktionen bei der Herstellung des Natron-Kalk-Kieselsäure-Glases.“

In einer Reihe von Versuchen wurden von den Reaktionen im Glasgemenge einzelne Vorgänge (z. B. Carbonate — Kieselsäure) herausgeschält und die Umsetzungen quantitativ verfolgt. Mit der Ausdehnung dieser neuen Forschungsergebnisse aus dem Department of Glass Technology, Sheffield, wird wieder ein beachtlicher Fortschritt glastechnischer Erkenntnis erzielt sein, wie sie den Betrieben noch als Grundlage fehlt.

\*) Die ausführlichen Berichte werden in den „Glasechnischen Berichten“ erscheinen.

Die Bedeutung einer konstanten Zusammensetzung des Glases verlangt eine kritische Betrachtung der Vorgänge während der Schmelze. Unter sie fällt die mögliche Verflüchtigung einzelner Bestandteile des Glases. Die Erfahrungen an Versuchsschmelzen vertrat V. Dumbleby an Stelle des nicht anwesenden Verfassers:

H. W. Howes: „Die Verflüchtigung von Kalk-Soda-Glas.“

Ein handelsübliches, farbloses Flaschenglas wurde in gepulvertem Zustand von verschiedenen Analytikern untersucht, um sich von der Eindeutigkeit der Zusammensetzung zu überzeugen.

Proben dieses Glases wurden auf längere oder kürzere Zeit im elektrisch beheizten Ofen unter genau bekannten Bedingungen in Platintiegeln erhitzt. Folgendes war der Befund:

Unter 1200° trat kein nennenswerter Verlust an Platin ein; darüber nahm er zu. — Jede Glasprobe zeigte nach der ersten Erhitzungsperiode einen höheren Gewichtsverlust als nach irgendeiner folgenden unter gleichen Bedingungen. — Die Oberfläche der Schmelze war von bedeutendem proportionalen Einfluß auf den Grad der Verflüchtigung. Die Verflüchtigung macht sich von 800° ab bemerkbar; die Gewichtsverluste wachsen mit steigender Temperatur. Die chemische Zusammensetzung der Gläser ändert sich im Sinne fallenden Alkalioxydes und dementsprechender Anreicherung an  $\text{SiO}_2$  und  $\text{CaO}$ .

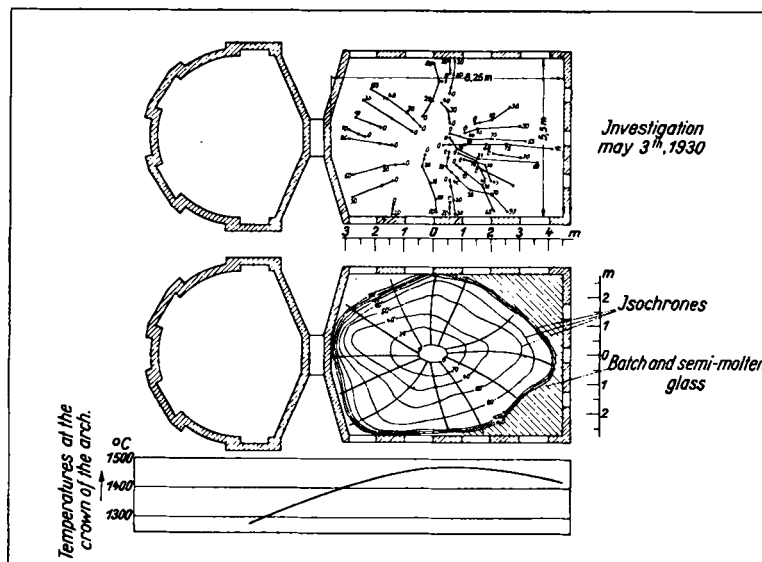
In einem Fall wurden weiße Flecken aus Natriumsulfat (Galle) beobachtet, die aus einer Reaktion der Alkalidämpfe mit dem Schwefelgehalt der Heizgase erklärt werden.

In den letzten Jahren sind unter Mitwirkung des Referenten\*) die Betrachtungen der thermischen Bewegung des Glases in den Öfen stark in den Vordergrund getreten, weil man erkannt hat, daß keine Homogenitätsfrage der Schmelze ohne ihre Kenntnis gelöst werden kann.

Prof. Dr. G. Gehlhoff, Berlin: „Strömungen und Temperaturen in Glaswannen.“

Die bisher vorliegenden Untersuchungen über Strömungen in Glaswannen werden durch ausführlichere Messungen ergänzt. Aus diesen geht hervor, daß die thermischen Querströmungen in der Wanne von mindestens ebenso großer Bedeutung sind wie die Längsströmungen.

Im Zusammenhang hiermit wurden durch Einsenken langer Platinelemente durch das Ofengewölbe in den Glaschmelzfluß eingehende Temperaturmessungen im Glase selbst vorgenommen, die ein räumliches Temperaturbild in der Wanne ergeben und gestatten, die Temperaturen im Glase mit den thermischen Strömungen in Beziehung zu setzen.



Für die Abbildung stand nur das Diapositiv zur Verfügung, das beim Originalvortrag gebraucht wurde und deshalb noch die englischen Bezeichnungen enthielt.

\*) H. J e b s e n - M., Schmelzen und Formgebung des Glases. Akadem. Verlagsges. m. b. H., Leipzig, 1929.

Die an einer Halswanne gewonnenen Ergebnisse geben folgendes Bild 1: Dort, wo die Temperatur des Glases am höchsten ist, befindet sich der „Quellpunkt“. Das Glas steigt aus der Tiefe hoch und strömt von hier nach allen Seiten zu den kälteren Teilen der Wanne, d. h. zum geschmolzenen Gemengehaufen und zu den Wannenwänden, wo es wieder absinkt. Die Lage des Quellpunktes kann durch die Lage des Temperaturmaximums in der Wanne willkürlich, also auch leicht mit irgendwelchen Unregelmäßigkeiten in der Ofenführung, verlegt werden. Das Strömungsbild ist im Einklang mit dem Temperaturbild. In der ganzen Wanne war, nach der Tiefe betrachtet, nur eine Hin- und Rückströmung in bezug auf den Quellpunkt vorhanden, mit Ausnahme der Gegend der Schmelzzone, wo zwei Strömungen übereinander aus dem Temperaturbild erkenntlich sind.

Im Zusammenhang mit den Ergebnissen wird die Frage der Einstellung des Temperaturverlaufes in der Wanne diskutiert und geschlossen, daß man in einer Halswanne, an der die Untersuchungen angestellt wurden, den Quellpunkt möglichst nahe an die Brücke legen und die thermische Längsströmung von diesem gegen das Schmelzende gehen lassen sollte, um mit Sicherheit das Vorschwimmen des Gemenges zu verhindern. Auf diese Weise müssen die einzelnen Glasposten den größtmöglichen Raum hoher Temperatur im Zusammenhang mit der Querströmung durchlaufen.

Die Verhältnisse lassen sich auf Wannen mit Schwimmer in großen Zügen übertragen.

Daß es auch nicht an ernsthaften Versuchen fehlt, das Glas-schmelzverfahren auf völlig neuer Grundlage umzugestalten, geht aus folgendem Bericht hervor, der von Coad-Pryor vorgetragen wurde:

T. C. Moorshead: „Versuchsergebnisse beim Kaskaden-schmelzen.“

Auf ein älteres Verfahren von Ferguson zurückgreifend, nach welchem das Glasgemenge gleichzeitig mit dem Gas durch Düsen eingepreßt wurde und aus der Flamme niederschmelzen sollte, wurde eine Ausgestaltung dieses Gedankens durchgeführt. Während nämlich früher das divergierend bewegte Gemenge wenig Kontaktflächen fand, also auch mangelhaft reagierte, baute man jetzt, der eigentlichen Schmelzwanne vorgelagert, einen senkrecht stehenden, zylindrischen Turm, in dessen oberes Ende tangential die Brenner eingeführt und das Gemenge zugleich mit dem Gas eingedrückt wird. Durch einfache Prallflächenwirkung der gegenüberliegenden Innenseite des Schachtes gelangt das Gemenge zur rascheren und vollständigeren Reaktion. Es trieft gewissermaßen glasurartig (als „Kaskade“) an den Schachtwänden abwärts und gelangt nun erst in den eigentlichen Ofen, dessen gesamte Herdfläche nun für die Vervollkommenung der Schmelze zur Verfügung steht.

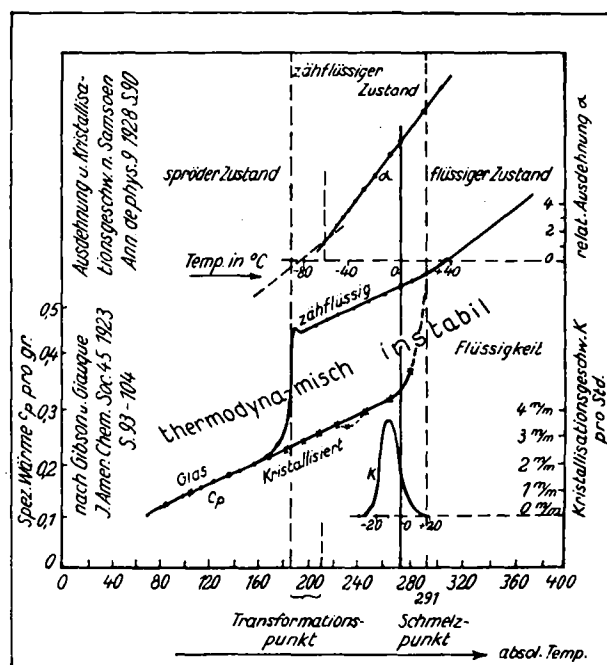
Die praktische Tauglichkeit des Verfahrens leidet noch darunter, daß der Glasfluß an seiner sich dauernd erneuernden Oberfläche eine zu heftige Korrosionswirkung auf das Schachtmaterial ausübt, so daß auch erhebliche Mengen Tonerde in die Lösung eingehen.

Von besonderer Bedeutung für die zukünftige Auffassung des glasigen Zustandes können die Untersuchungen aus dem Glaswerk Schott u. Gen., Jena, sein:

E. Berger: „Über die Abhängigkeit der Glaseigenschaften von der Wärmegeschichte.“

Thermodynamisch befindet sich ein Stoff in demjenigen Zustand im Gleichgewicht, der für gegebene Temperatur und Druck den geringsten Energieinhalt besitzt. So ist der Kristall unterhalb des Schmp. stabiler als die unterkühlte Flüssigkeit, oder ein Glas. Da dieses aber unterhalb des Tg (s. oben) gleichfalls Wärme abgibt, und von dort ab im Energieinhalt kaum vom Kristall zu unterscheiden ist, so ist der amorphe Stoff unterhalb der Transformation als „spröder“ Glaszustand überhaupt etwas anderes und kann dem Kristall koordiniert werden. Beifolgendes Bild erläutert die Verhältnisse: Oberhalb des Schmp. liegt eine Flüssigkeit vor; unterhalb desselben der unterkühlte (viscose) Zustand und der des Kristalls; unterhalb von Tg der Kristall und der im Energieinhalt fast gleichwertige „spröde“ Glaszustand.

Nun konnte gezeigt werden, daß es für bestimmte Temperaturen ein Gleichgewicht im amorphen Zustand gibt, das sich mit der Temperatur verschiebt. Nimmt man die Parallelität



Spez. Wärme, Ausdehnung u. Kristallisationsgeschwindigkeit von Glycerin.

des Reaktionsverlaufes bei Glas und Metall<sup>5)</sup> (Rekristallisation) hinzu, so könnte man sagen, daß jeder Temperatur ein Glaszustand bestimmter Teilchengröße (Aggregation) entspricht.

Damit ändert sich aber die Auffassung von der Abhängigkeit gewisser Eigenschaften des Glases von der Wärmegeschichte. Bisher erklärte man sich die Spannung im Glas mit der dabei auftretenden Doppelbrechung durch sekundäre mechanische Teilchendeformation. Jetzt wird man aber eine dynamische Aggregation für die Vorgänge beim Kühlungsprozeß verantwortlich machen müssen, die, wenn sie inhomogen erfolgt, zur Doppelbrechung führt, also primären Charakter besitzt. Gegenüber der bisherigen Auffassung sind also nichts weniger als Ursache und Wirkung vertauscht.

Für alle maschinellen Glasverarbeitungen ist das eigentliche Formgebungsverfahren (Materialfragen in Verbindung mit Konstruktionseinzelheiten) von wirtschaftlich größter Bedeutung.

A. Wendler: „Entwicklung und Ziele der maschinellen Weipholglas-Fabrikation.“

Von der amerikanischen Herstellungsweise ausgehend, nach welcher flaschenartige Körper in Blockformen geblasen und durch Absprengen ihres schmalen Oberteils in eigentliche „Hohlglasware“ verwandelt wurden, wurden eingehend Konstruktionen von P. Th. Sievert und Philips besprochen sowie eine Maschine von Schiller. — Die automatische Kolbenblasmaschine (Empire Co.) arbeitet nach einem kombinierten Preß- und Kipp-Verfahren, wurde aber später durch die Westlake-Maschine überholt. Die neueste (Ivanhoe-)Form derselben dient bereits zur Herstellung von Bechern in einwandfreier Form. Mit der Westlake-Maschine gelingt es, Stielgläser, bei denen Stengel und Fuß in der Saugform gebildet werden, herzustellen. Sie wurde dann in ihrer Leistung durch ein Modell der Corning Glass-W. überholt, deren Grundzüge ein wieder von Sievert angegebenes Verfahren ausgestalten, durch Ausblasen einer Glasschicht, deren Umriß der Mündung des herzustellenden Glaskörpers entspricht.

Es scheint, daß den Westlake- und Corning-Maschinen nur damit Grenzen ihrer Leistungs- und Entwicklungsfähigkeit gesetzt sind, daß es unmöglich ist, solche Mengen derselben Warengattung abzusetzen.

Fortschritte sind noch zu erwarten in bezug auf Verminderung der Abfälle, sowie nach der Art der Knox-O'Neill-, Hillmann- und Roirant-Maschine. Möglicherweise führt die weitere Entwicklung zu kleineren und im Betrieb schmiegsameren Konstruktionen.

Dr. Jepsen-Marwedel.

<sup>5)</sup> S. Naturwiss. 18, Nr. 15, S. 333 [1930].