

soll keineswegs eine Kritik oder gar eine Abschwächung des Wertes von bisher auf diesem Gebiet geleisteten Arbeiten bedeuten.

Für die Intensitäts-Konzentrations-Beziehungen als Kernproblem der quantitativen Spektralanalyse gibt es bis jetzt noch keine exakte theoretische Erklärung oder Deutung. Wie überall in ähnlichen Fällen war daher auch der Spektralanalyse der Gang der Entwicklung zunächst in der Aufgabe vorgezeichnet, zahllose Einzelfragen zu beantworten, Einzelerscheinungen zu ergründen und geeignete Verfahren zu schaffen. Das Bestreben, die Spektralanalyse bereits während ihrer Entwicklung dem Praktiker zugänglich zu machen, führte zur Ausarbeitung einer Fülle von speziellen Methoden, die unbeschadet ihres praktischen Wertes die Entwicklung einer allgemein anwendbaren Methodik eher hemmten als förderten. So besteht nicht zu Unrecht die Ansicht, daß der Spektralanalytiker sich in Verlegenheit befindet bezüglich der Lösung eines ihm gestellten Problems, da es ebenso viele Methoden wie Probleme gibt<sup>21)</sup>! Trotzdem ist die Spektralanalyse nach ihrem heutigen Stand zweifellos nicht mehr allzu weit davon entfernt, eine allgemein anwendbare Methode im Sinne der oben genannten Forderungen zu liefern und vielleicht auch den theoretischen Zusammenhang der Einzelfragen und Einzelerscheinungen zu klären.

Ein Erfolg in dieser Richtung wird sich jedoch nur erzielen lassen, wenn die Spektralanalyse sich in Abkehr von jeder speziellen Anwendung weitgehend von der Empirie zu befreien versucht. Die Spektralanalyse ist bisher an den Vergleich mit Standardproben gebunden; denn die Tabellen der homologen Linienpaare<sup>22), 23)</sup> reichen für die Mehrzahl der Fälle nicht aus. Eine völlige Loslösung von dieser Bindung an die Standardkonzentrationen ist nach dem heutigen Stand der Spektralanalyse nicht möglich. Daher sollte zunächst an solchen Standardkonzentrationsreihen einheitlich versucht werden, die Beziehungen zwischen Konzentration und Intensität quantitativ und gesetzmäßig zu erfassen. Hier klappt in der Literatur eine Lücke, die bisher keine genauen Angaben über diese Beziehungen ermöglicht. Der bereits erwähnte Versuch von Schubert und Cruse<sup>10)</sup> an Zinn-Blei-Legierungen führte noch nicht zu dem gewünschten Erfolg. Die Verfasser stellten qualitativ fest, daß eine Proportionalität

zwischen der Intensität und der Konzentration offenbar nicht besteht, sondern daß es sich hier um eine komplizierte Exponentialfunktion handelt, wenn man die Intensitäts-Konzentrations-Beziehungen einer Spektrallinie verfolgt. Leider konnte nicht geklärt werden, wieweit Zusammenhänge zwischen der Konzentration und der Schwärzung etwa einer Spektrallinienserie bestehen. Denn es wäre immerhin denkbar, daß die Abweichung der Proportionalität von Konzentration und Intensität mit einer ungleichmäßigen Verteilung der Lichtintensitäten auf Spektrallinien einer Serie oder gar auf besonders bevorzugte Serien in irgend einer Weise zusammenhängt.

Es genügt auch nicht allein die Erkenntnis der Intensitäts-Konzentrations-Beziehungen für jeweils ein Legierungs paar. Es ist z. B. bis heute nicht möglich, allgemeine Aussagen darüber zu machen, wie die quantitative Bestimmung z. B. von Blei in anderen Elementen des periodischen Systems als in Zinn allein oder wenigstens in den Elementen einer Gruppe gleichmäßig spektrographisch durchführbar ist, d. h. ob nicht etwa gesetzmäßige Beziehungen der Intensitäten von Linien eines Metalls unter sich die quantitative Bestimmung in verschiedenen Legierungen oder Kombinationen ohne Standardreihen ermöglichen. Und liegt nicht gerade in der Beantwortung dieses Problems die größte Zukunft der quantitativen Spektralanalyse?

### Schluß.

Es ist offenbar, daß die Spektrographie weit größere und allgemeinere Anwendung erfahren wird, sobald es ihr gelingt, sich von der Bindung an Standardproben zu lösen. Für die Zukunft wird man in systematisch durchgeführten Analysen das Material für die Konzentrations-Intensitäts-Beziehungen zu sammeln und diese Beziehungen quantitativ festzulegen haben. Soweit es sich um Legierungen handelt, für die bereits Tabellen homologer Linienpaare bestehen, wird die Zuhilfenahme dieser Literatur von Nutzen sein. Im günstigsten Falle wird vielleicht eine Voraussage darüber möglich werden, für welche Konzentrationen bestimmter Legierungen ein Linienpaar „homolog“ sein muß. Aus den quantitativen gesetzmäßigen Beziehungen zwischen Konzentration und Intensität wird weiter eine Übertragung der Ergebnisse an Legierungen auf Lösungen und Salzgemische anzustreben sein. Gelingt auch dieser Schritt, dann wird der quantitativen Spektralanalyse der Weg zu ihrer weitgehend allgemeinen Anwendung in Forschung und Technik offen stehen.

[A. 55.]

## Der Homogenisierungsvorgang an Glasschmelzen

Von Dr. HANS JEBSEN-MARWEDEL

Gelsenkirchen

Eingeg. 19. Februar 1937

Inhalt: Am zähen Glase vollziehen sich alle Vorgänge mit so großer Trägheit, daß man sie in Stufen verfolgen kann, die allgemeinere Bedeutung haben. — Wabenbildung, Gasabscheidung, Differenzierung und Grenzflächenspannung bestimmen den Ablauf der homogenisierenden Diffusion.

Vor allen anderen Werkstoffen ist das Glas durch seine Durchsichtigkeit ausgezeichnet. Die Anforderungen an die Homogenität des Glases gehen jeweils so weit, wie das Auge beginnt, irgendwelche Mängel als störend zu empfinden. Deswegen ist es auch eine Besonderheit der Glasschmelzen, daß im Verlauf ihrer technischen Herstellung Probleme in den Vordergrund treten, die vorwiegend durch seine Durchsichtigkeit bedingt sind. Zu ihnen gehört die Bekämpfung der Schlieren, die das einheitliche Aussehen des Glases, seine „optische Stofflosigkeit“, beeinträchtigen. Unter „Schlieren“ werden in diesem Sinne „glasige, vorwiegend strangförmige, in

ähnlichem Glas eingebettete Anteile der gesamten Masse“ verstanden<sup>1)</sup>.

Die Schlieren haften der Glasschmelze von vornherein, d. h. von einschmelzenden Gemenge her, an, sie entstehen z. T. aber auch erst später durch Eintreten glasfremder Stoffe in die Lösung, z. B. aus dem Ofenbaumaterial. Die genaueste Kenntnis ihres Verhaltens ist die Grundlage zur Beherrschung des Homogenisierungsvorganges an Glasschmelzen<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> H. Jebse-Marwedel: Glastechnische Fabrikationsfehler, Verlag Julius Springer, Berlin 1936.

<sup>2)</sup> H. Jebse-Marwedel, Ursprung u. Verhalten v. Blasen u. Schlieren in ruhender u. strömender Glasschmelze, Glastechn. Ber. 10, 257 [1932].

Die hohe Zähigkeit der Glasschmelze in Verbindung mit der Diffusionsträgheit der Silicate bringt es mit sich, daß alle Vorgänge darin sich mit einer ungewöhnlichen Trägheit abspielen. Sie hat es notwendig gemacht, den Begriff der „Verzögerung“ in die Abwicklung physikalisch-chemischer Vorgänge am Glase einzuführen, um damit zu kennzeichnen, daß man es am Glase in den

wabenartigen Bezirken in der Schmelze, die sich zwar nur wenig voneinander unterscheiden, aber immerhin genug, um unter dem Einfluß der ihnen eigenen Oberflächenspannung sich gegen die Umgebung abzuschließen, ja sogar eigene Strömungssysteme erkennen zu lassen (Abb. 2).

Dieser Zustand der Glasschmelze ist ein sehr beharrlicher. Hohe Viscosität und trüges Diffusionsvermögen



Abb. 1. In Schmelze befindliches Glasgemenge.  
Die Kieselsäure der Sandkörner treibt Blasenketten aus den Carbonaten aus. (30fach.)

seltensten Fällen mit Gleichgewichten zu tun hat, als vielmehr mit Übergangsstufen zu ihnen, die mit der eintretenden Unterkühlung sozusagen auf halbem Wege eingefroren, also festgehalten werden<sup>1,2,3)</sup>.

Die Erfahrungen an der Glasschmelze eignen sich demnach zur modellmäßigen Betrachtung. Die Verzögerung dehnt die Homogenisierung zeitlich so aus, daß man sonst unbekannte Stufen erfassen kann. Es ergeben sich sozusagen Zeitlupenbilder für allgemeinere Lösungs- und Verteilungsvorgänge in Flüssigkeiten, soweit diese den gleichen Gesetzen unterliegen.

Zunächst beobachtet man schon ganz im Anfang die Ausbildung von Grenzflächen an kleinen Raumteilen der sich bildenden Schmelze. Die Kieselsäure des Sandkorns, des am schwersten löslichen Teiles im Gemenge, verursacht eine Ausreibung von Gasen in Form von Blasenketten aus den bis dahin schon geschmolzen vorliegenden Carbonaten (Abb. 1). — Kein Gemenge liegt nun in so vollkommener Mischung vor, daß die Zusammensetzung eines Raumteiles gleich derjenigen des nächsten ist. Infolgedessen kommt es zur Ausbildung von

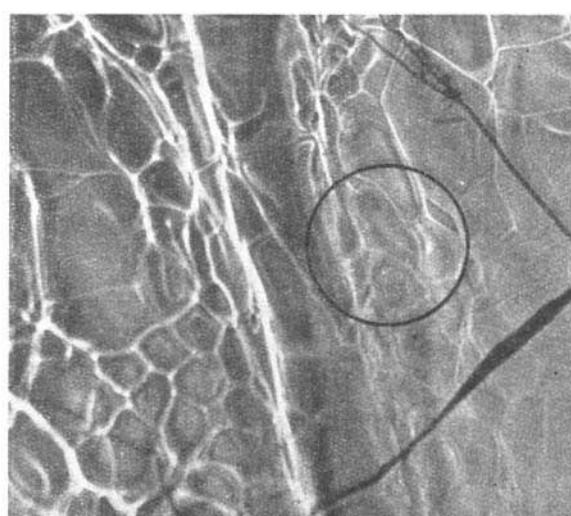


Abb. 2. Schmelzwaben an frisch eingeschmolzenem Glas.  
Im Kreis: Eigene Strömungssysteme.  
(Reflexaufnahme des Schmelzspiegels, 10fach.)

verhindern ein rasches „Verwischen“ der Grenzflächen. Die Schmelze ist auf einen gewaltsameren Vorgang angewiesen, wenn ihre Homogenität gefördert werden soll: Die sich ausscheidenden Blasen suchen vermöge ihres Auftriebs ihren Weg an die Oberfläche und durchfahren hierbei beliebig viele Grenzflächen der Schmelzwaben bzw. Schlierenschichten (Abb. 3). Diese selbst werden nach dem Schema Abb. 4 zu Schläuchen ausgeformt und durch Stauchung, Scherung usw. gleichsam miteinander gemischt. Ein geringer hydrodynamischer Widerstand,

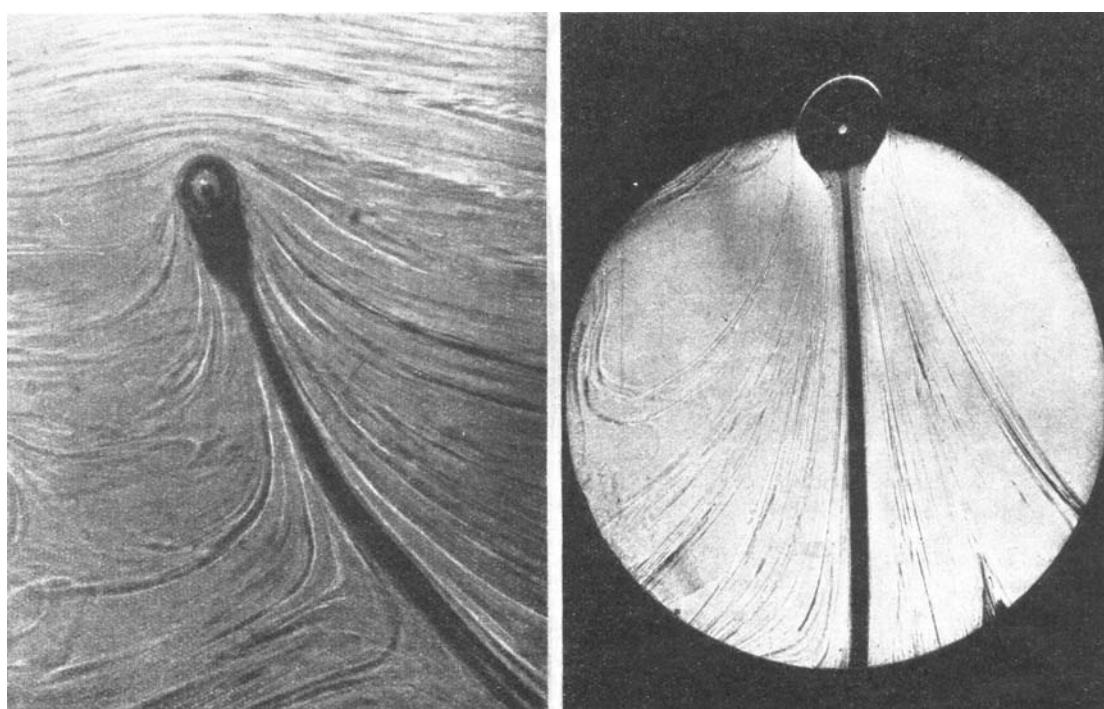


Abb. 3. In schlierigem Glasfluß aufsteigende Blasen.  
Ausformung der Schlieren. Färbung des Blasenwegs durch Eisenoxyd. (Schlauchbildung.) Etwa 5fach.

<sup>3)</sup> W. Eitel: Physikalische Chemie der Silicate; Verlag L. Voß.

also eine hohe Temperatur<sup>2)</sup>, unterstützt diesen Vorgang wesentlich.

Sowohl die rechnerische Prüfung als auch der experimentelle Befund<sup>3, 4)</sup> ergaben, daß sämtliche dabei auftretenden Bewegungen auch nicht annähernd den Wert der Turbulenz erreichen (*Reynoldsche Zahl* bleibt < 1, wie für „schleichende Bewegung“). Die Vorgänge verlaufen laminar. Es folgt,

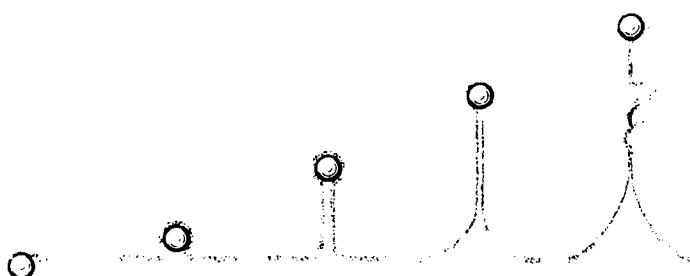


Abb. 4. Schema der Schlauchbildung eines Schlierenfilms.  
Ausformung durch den Auftrieb einer Gasblase.

dass alle Glasbezirke zwar verteilt, aber nicht zerteilt werden, also zunächst noch als zusammenhängende wie auch immer geformte „Schlieren“ erhalten bleiben. Ihr Ausgleich ist auf die geringe Diffusionsneigung der Silicate angewiesen, deren Erfolg allein noch eine Frage der Diffusionsoberfläche ist.

Damit eröffnet sich ein Ausblick auf die von Ostwald<sup>5)</sup> entwickelte Diffformationstheorie. Ihre Anwendung auf die Verhältnisse der Glasschmelze<sup>1, 2, 6)</sup> war naheliegend, nachdem einmal die Unzerreißbarkeit des Schlierenfadens

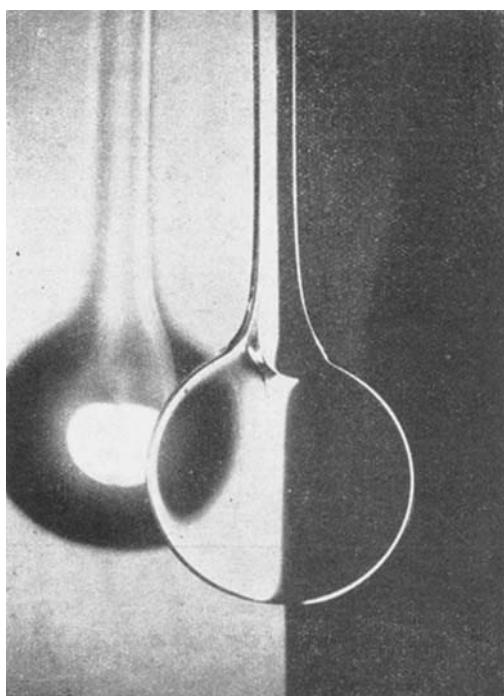


Abb. 5. Kugelschliere in optischem Glas, künstlich erzeugt,  
etwa 4fach.

bzw. -films erkannt war. Denn damit lag zugleich das Gestaltmerkmal derjenigen Stoffe vor, die das Verhältnis ihrer Oberfläche zum Volumen durch einen stetig verlaufenden Formänderungsprozeß äußerst stark vergrößern können: Die grob wahrnehmbaren Heterogenitäten gehen

<sup>2)</sup> W. Eitel, Glastechn. Ber. **10**, 121 [1932].

<sup>3)</sup> Wo. Ostwald, Über difforme Systeme, Kolloid-Z. **55**, 257 [1931].

<sup>4)</sup> H. Jebßen-Marwedel, Die Homogenisierung der Glasschmelze als Diffusionsvorgang, ebenda **60**, 37 [1932].

durch den ausformend wirkenden Mechanismus der Gasabscheidung — das glastechnisch wichtigste Homogenisierungswerkzeug — stetig über in die als difform (d. i. extrem deformiert) bezeichnete Verteilungsart. Jetzt erst steht der Diffusion ein weites Feld zur Betätigung offen. Die Homogenisierung der Silicate wird also entscheidend beeinflußt durch die Diffformation der ineinander verflochtenen vorliegenden Systeme. Die dünnsten physikalisch denkbaren Fäden dieser Art wären einfache Molekülketten.

Nebenher läuft noch ein anderer Vorgang, der wohl nicht minder an der Homogenisierung teilhat. Er führt auf die Oberflächenspannung zurück. Im Gegensatz zur Diffformation, die vorwiegend für zähe Flüssigkeiten (bzw. Bewegungen unterhalb der Turbulenz) gilt, ist die Rolle der Oberflächenspannung, die sich am trüben Glase sehr schön zu erkennen gibt, von allgemeinerer Bedeutung. Gewisse Glasbezirke vermögen sich ja in ihrer abweichenden Umgebung beharrlich aufrechtzuerhalten.

Die ideale Form einer solchen Schliere — sofern man ein so unerwünschtes Gebilde überhaupt als „ideal“ bezeichnen kann — ist im energetischen Sinn die Kugel. Sie stellt zugleich diejenige Form dar, in welcher die gegebene Masse ihrer Umgebung die kleinstmögliche Oberfläche darbietet. Solche Kugelschlieren lassen sich künstlich erzeugen (Abb. 5); aber es kennt sie auch praktisch jeder Glastechniker; sie bilden sich z. B. häufig aus schlackenartigen Randschichten des Schmelzgefäßes, in denen sich Bestandteile des feuerfesten Materials aufgelöst



Abb. 6. Schlieriges Randschichtenglas mit Einschlüssen und einer länglich geformten Schlierenzelle.

haben (Abb. 6<sup>1, 7)</sup>). Die Beständigkeit einer solchen kugelförmigen Schlieren„zelle“ hat allerdings eine Voraussetzung, nämlich, daß die Oberflächenspannung ihrer Substanz größer ist als diejenige des Mutterglases.

Dies läßt sich beweisen: Verkuppelt man ein gegebenes Schlackenglas der genannten Art nacheinander mit Gläsern,

<sup>7)</sup> H. Jebßen-Marwedel, Einfluß der Oberflächenspannung des Schlackenglases aus feuerfestem Material auf seine Knoten- und Schlierenbildung. Glastechn. Ber. **15**, Nr. 5 [1937].

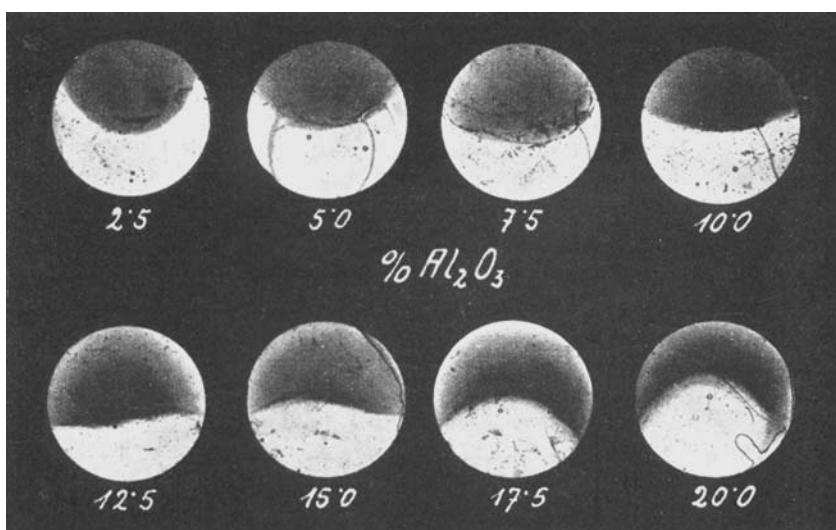


Abb. 7. Umkehrung der Grenzflächenspannung (= Krümmung der Berührungsfläche) eines Schlackenglasses gegen eine Reihe von Gläsern mit von 2,5—20% steigendem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt. — 1100°.

deren Oberflächenspannung durch zunehmenden Tonerdegehalt beträchtlich gesteigert wird, so bildet sich eine Grenzfläche heraus, deren Krümmung sich nach und nach streckt und dann umkehrt (Abb. 7). Man braucht nur jeweils 2 kleine Scherbenstücke von zusammen 1 g Gewicht auf einem Platinblech bei bestimmten thermischen Bedingungen sich selbst zu überlassen. Die Glasstücke sinken zusammen, und ihre Begrenzung befindet sich nach kurzer Zeit (10 min) im Gleichgewicht (Quinckesche Methode zur Messung der Oberflächenspannung für Fälle nicht benetzter Unterlagen). Das ursprünglich eingehüllte Glas mit der größeren Oberflächenspannung (konvex gewölbte Grenzfläche) wird nach Abb. 7 später zum einhüllenden (mit konkav gewölbter Grenzfläche) gegenüber einem Glas mit noch größerer Oberflächenspannung. — Die Grenzflächenspannung bestimmt also die Gestalt der Schlieren.

Dieser grundlegende Versuch gestattet eine praktische Schlüssefolgerung: Wenn auf die kugelförmige Schlieren (Abb. 8a) längsgerichtete Kräfte ausgeübt werden, z. B. durch die Strömung der Schmelzmasse oder einen sonstigen Verformungsprozeß, so gibt sie nach und formt sich um zu einem zylindrischen Strang. Die Grenzflächenspannung vermag sich nur noch in bezug auf den Querschnitt der Schlieren auszuwirken. Sie strebt einen kreisrunden an; wiederum jedoch nur unter der Voraussetzung einer positiven Grenzflächenspannung.

Was geschieht, wenn der gedachte Glasbezirk eine kleinere Oberflächenspannung besitzt als das Mutterglas, sich also im einhüllenden Sinn zu betätigen sucht, ist aus Abb. 7 zu folgern: Bei genügend großen Gegensätzen kehrt sich der Krümmungsradius einfach um. Dies ergibt figurlich einen in Abb. 8c schematisch-idealisiert dargestellten Körper von hypocycloidähnlichem Querschnitt. Was bedeutet das? Der Schlierenstrang c muß offensichtlich das Bestreben zeigen, sich zu verteilen, d. h. im Gegensatz zu b seiner Umgebung eine möglichst große Oberfläche darzubieten. Damit wird z. T. auch ohne gewaltsame Ausformung eine Grundbedingung der Diffusion erfüllt. Der Diffusionsquerschnitt wird vervielfacht. Eine geometrische Ableitung nach Abb. 9 (vgl. Tabelle) ergibt in erster Annäherung, daß die Mantelflächen beider Schlierenformen im Verhältnis von 1:10 stehen. Dabei ist zu bedenken, daß b in Abb. 8 einen Ruhezustand darstellt, während c von Grund auf instabil, also fortwährend bestrebt ist, flächenhafte Ausläufer zu treiben, durch die die spezifische

Oberfläche weiter vergrößert und sozusagen ein selbsttätiger Abbau herbeigeführt wird.

Diese Erscheinung läßt sich verfolgen, wenn man einen als Scherbe vorgeformten Bezirk eines Schlackenglasses in zwei ebenfalls vorgesmolzene Gläser einbringt, von welchen das eine eine ebensoviel geringere, wie das andere eine größere Oberflächenspannung besitzt als das Fremdglas. In dem einen Glas rundet sich der Einschluß ab zu einer in sich beruhenden rundlichen „Zelle“, die keinerlei wirksame Verteilung im Mutterglas anstrebt (Abb. 10a). — Im anderen Fall (10b) — die Grenzflächenspannung und mit ihr der Meniskus sind ersichtlich umgekehrt — wird das in a eingehüllte Glas zum einhüllenden: Es bietet dem Mutterglas durch äußerstes Ausbreitungsbestreben eine außerordentlich vergrößerte und daher der Diffusion gegenüber entsprechend wirksamere Oberfläche dar. — Die entsprechenden Verhältnisse greifen Platz, wenn es sich nicht, wie hier durch das spezifische Gewicht bedingt, um Vorgänge

nahe der Schmelzoberfläche handelt. Auch im Innern eines Glasschmelzflusses geht die entscheidende Gestaltänderung der Schlieren unter dem Einfluß der Grenzflächenspannung vor sich. Am deutlichsten tritt dies in Erscheinung an dem grundsätzlich anderen Verhalten von Tonerde- und Eisenoxydschlieren. Während erstere trotz ihrer Farb-

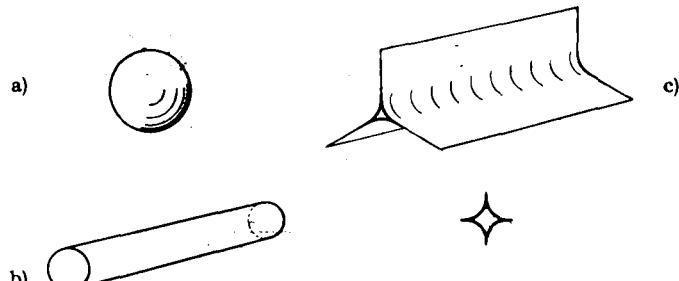


Abb. 8. Gestaltänderung von Schlieren durch Grenzflächenspannung. a) Kugelschlieren; b) Schlierenstrang zylindrisch, mit a inhaltsgleich dargestellt; c) Schlierenstrang mit umgekehrter Grenzflächenspannung und mit b gleichem Krümmungsradius.

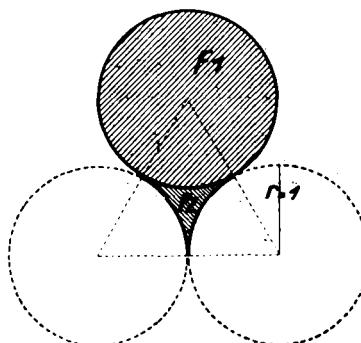


Abb. 9. Geometrisches Schema zur Berechnung von Querschnitt, Volumen und spezifischer Oberfläche von Schlieren mit verschiedener Grenzflächenspannung nach der Tabelle.

losigkeit wegen ihres hohen Beharrungsvermögens kraft innenwohnender Oberflächenspannung gradezu als hartnäckig<sup>1, 2, 8)</sup> berüchtigt sind, machen die von Eisenoxyd verursachten Schlieren — trotz ihrer starken Färbung —

<sup>1)</sup> S. Fachausschußbericht der D.G.G. Nr. 10: Homogenisierung des Glases.

keinen auch nur annähernd so gefährlichen Fabrikationsfehler aus. Ihre verringerte Oberflächenspannung führt zu einer mehr blattförmigen Verteilungsweise, die sie mit-samt ihrer örtlichen Farbhäufung ziemlich rasch zum Verschwinden bringt. — Allerdings wird dieser Unterschied im gleichen Sinn unterstützt durch die im Falle  $\text{Al}_2\text{O}_3$  erhöhte, im Falle  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  verminderte Viscosität.

Aus Messungen an verschieden stark mit Lösung von ff. Material gesättigten Gläsern<sup>7)</sup> läßt sich ein Verhältnismaß für den praktisch vorkommenden Bereich von Oberflächenspannungen in Glasschlieren angeben. Die Angabe absoluter CGS-Einheiten in dyn/cm ist hier nach der Quinckeschen Methode unzulässig, weil die Benetzung des Glases zum Platin unverhältnismäßig niedrige  $\alpha$ -Werte vortäuscht. — Ein normales Natron-Kalk-Magnesium-Silikat-Glas mit 1%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als Pufferkomponente ergab zwischen 1000 und 1250° einen Wert, der nur etwa ein

W. Gottschall zahlenmäßige Zusammenhänge erläutert.

Legt man sich die Frage vor, in welcher Weise sich das Verhältnis der Mantelflächen zum gleichbleibenden Volumen einer zylindrischen Schliere mit verschiedenen großer Difformierung in Richtung der Achse verändert, so gilt für jeden zylindrischen Körper ganz allgemein:

$$\frac{\text{Mantelfläche}}{\text{Volumen}} = \frac{M}{V} = \frac{2\pi r l}{r^2 \pi l} = \frac{2}{r}, \text{ bzw. } M = \frac{2V}{r} \text{ und } r = \frac{2V}{M} \quad (1)$$

Hierin bedeuten  $r$  den Halbmesser,  $l$  die Länge des Zylinders. — Das Volumen ist voraussetzungsgemäß gleichbleibend, also

$$V = r^2 \pi l = \text{Konstante} \quad (2)$$

Aus dieser Bedingungsgleichung geht der quadratische Zusammenhang zwischen Länge und Halbmesser der Schliere hervor, denn es ist  $l = V : r^2 \pi$ , oder für den besonderen Fall  $V = \pi$  (für  $r = 1$  und  $l = 1$ ),  $l = 1 : r^2$ .

Bringt man Gleichung (2) in die Form

$$r = \sqrt[3]{\frac{V}{\pi l}} \quad (2a)$$

und setzt diesen Wert in Gleichung (1) ein, so erhält man für das Verhältnis Mantelfläche : Volumen der Schliere die Beziehung

$$\frac{M}{V} = \frac{2}{\sqrt[3]{\frac{V}{\pi l}}} \quad (3)$$

Für konstantes Schlierenvolumen können aus den Gleichungen (2a) und (3) für jeden Difformationszustand das Verhältnis  $\frac{M}{V}$  sowie  $r$  und  $l$  bestimmt werden. Mit jeder hundertfachen Reckung der Schliere verzehnfacht sich das Verhältnis  $M : V$ , hat also bei einer 1000fachen Difformation den 100fachen Betrag angenommen.

Nun interessiert weiter die Frage, wie stark eine Umkehrung der Grenzflächenspannung zu einer Vergrößerung der Mantelfläche im Sinne der Diffusion beitragen kann:

Zwei inhaltsgleiche prismatische Schlieren haben a) kreisförmigen und b) hypocycloidähnlichen Querschnitt. In welchem Verhältnis stehen ihre Längen sowie ihre Mantelflächen zueinander, wenn gleich große, jedoch umgekehrte Grenzflächenspannung (also auch Krümmungshalbmesser) angenommen werden?

Setzt man in Abb. 9 den Krümmungshalbmesser  $r$  der Mantelflächen, sowie die Schlierenlänge  $l$  normal zur Bildebene gleich der Längeneinheit, so erhält man die in der Tabelle enthaltenen Beziehungen:

$r = 1; l = 1$	Querschnitt	
	kreisförmig	hypocycloidähnlich
Flächeninhalt des Querschnittes... (Einheiten) <sup>a</sup>	$F_1 = r^2 \pi = \pi = 3,14$	$F_2 = r^2 \left( \sqrt{3} - \frac{\pi}{2} \right) = \sqrt{3} - \frac{\pi}{2} = 0,16$
Inhalt je Längeneinheit... (Einheiten) <sup>a</sup>	$V_1 = l \cdot F_1 = \pi = 3,14$	$V_2 = l \cdot F_2 = F_2 = 0,16$
Manteloberfläche je Längeneinheit (Einheiten) <sup>a</sup>	$M_1 = 2\pi r l = 2\pi = 6,28$	$M_2 = \pi r l = \pi = 3,14$
Verhältnis der Schlierenlängen $V = \pi = \text{konstant}$	$l_1 = 1$	$l_2 = l_1 \cdot \frac{F_1}{F_2} = 19,48$
Verhältnis der Mantelflächen $V = \pi = \text{konstant}$	$M'_1 = \frac{l_1 \cdot M_1}{2\pi} = 1$	$M'_2 = \frac{l_2 \cdot M_2}{2\pi} = 9,74$
Verhältnis der Mantelflächen zum Inhalt	$\frac{M_1}{V_1} = \frac{2\pi}{\pi} = \frac{2}{1}$	$\frac{M_2}{V_2} = \frac{\pi}{0,16} = \frac{19,48}{1}$

a)



b)



Abb. 10. „Eingehüllte“ (abgeschlossene) und „ein hüllende“ (aufgeschlossene) Schliere eines Schlackenglasses gegen Muttergläser mit a) kleinerer, b) größerer Oberflächenspannung. Nach 1 h bei 1250°.

Zusammensetzung: (gilt auch für Abb. 11)

	$\text{SiO}_2$	$\text{R}_2\text{O}_3$	$\text{CaO} + \text{MgO}$	$\text{Na}_2\text{O}$
Schlackenglas:	72,67	7,50	10,10	9,48
Mutterglas a:	71,79	2,50	12,98	12,43
.. b:	60,77	17,50	10,98	10,55

Zehntel der an ff. Material gesättigten Lösung mit 25%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  betrug. Ist dies auch als Äußerstes ein selten eintretender Fall, so deuten die festgestellten Differenzen der Brechungszahlen  $n_D$  in einzelnen Raumteilen von Gläsern darauf hin, daß immerhin mit Unterschieden der  $\alpha$ -Werte von mindestens 1:2 im Bereich praktisch eintretender Verhältnisse gerechnet werden kann.

Wenn man bedenkt, daß die in Abb. 7 dargestellten Berührungswohlungen extrem eingestellter Gläser sich trotz unnormal hoher Zähigkeit in 10 min eingestellt haben, so leuchtet ein, daß Bruchteile der dort wirkenden Kräfte genügen, um bei der wochenlangen Verweildauer des Glases im Schmelzofen, wie sie durch die nachgewiesenen Strömungsverhältnisse<sup>8)</sup> gegeben ist, entsprechende Gestaltänderungen zu erzwingen.

Um zu einer Vorstellung der bei der Difformation eintretenden Veränderung der endlichen Abmessungen zu kommen, werden an Hand rechnerischer Beispiele von

<sup>7)</sup> Fachauschußbericht der D.G.G. Nr. 30: Neuere Erkenntnisse über Glasströmungen in Wannenöfen.

Eine wievielfache Längenausdehnung der zylindrischen Schlieren auf Kosten ihrer Dicke müßte eintreten, bis sie die gleiche spezifische Oberfläche (Verhältnis Mantelfläche: Volumen) besitzt, wie die hypocycloidähnliche Schlieren von gleichem Volumen und umgekehrter Grenzflächenspannung?

Nach der Tabelle entsprechen sich die Schlieren von kreisförmigem Querschnitt und der Länge  $l$  und eine Schlieren von hypocycloidähnlichem Querschnitt von 19,48facher Länge hinsichtlich ihres Volumens. Nun soll die zylindrische Schlieren mit dem Verhältnis  $\frac{M}{V} = \frac{2}{1}$  so lange axial ausgeformt werden, bis dieses Verhältnis demjenigen der hypocycloidähnlichen Schlieren mit  $\frac{M}{V} = \frac{19,48}{1}$  entspricht.

Mit  $V = \pi$  wird nach der Gleichung (3)  $\frac{19,48}{1} = \sqrt{\frac{2}{1}}$ .

Hierach nimmt die Länge der diffinierten zylindrischen Schlieren  $l = 94,87$  Einheiten an. Nach Gleichung (2a) hat sich der Halbmesser der Schlieren während dieser Reckung von der Größe  $r = 1$  vermindert auf den Wert

$$r = \sqrt{\frac{1}{1}} = \sqrt{\frac{1}{94,87}} \sim 0,1 \text{ Einheiten.}$$

Das besagt, daß die Umkehrung der Grenzflächenspannung eine Vergrößerung der Diffusionsoberfläche bewirken kann, welche eine Diffusionsarbeit bis zur hundertfachen Ausformung ersetzen, d. h. überflüssig machen kann. — Die praktische Bedeutung liegt auf der Hand.

Trotz der Sicherheit, mit welcher sich aus der Einzelscheinung voraussagen ließ, welches Verhalten von Glasschmelzen zu erwarten ist, denen ein Fremdglass mit verschiedener Grenzflächenspannung einverleibt wurde, sollte eine Probe hierauf angestellt werden:

Den zwei doppelt vorgesmolzenen und ursprünglich in sich gut homogenisierten Gläsern A mit 2,5 und B mit 17,5%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  aus der Reihe Abb. 7 wurde das leicht grün gefärbte Scherbenglas in übereinstimmender Form von Bröckchen hinzugefügt und die Schmelze zusammen in Platingefäßen bei etwa 1200° während 18 h im Ofen gehalten. In der ersten und in der 15. h wurde in beiden Schmelzen in ebenfalls übereinstimmender Weise zur gewaltigen Förderung der Verteilung mit einem Stäbchen aus Platin gerührt. Das Ergebnis war in mehrfach wiederholten Fällen — auch unter anderen Versuchsbedingungen — stets das gleiche: Trotz außerordentlich erhöhtem inneren Widerstand gegen Diffusion und Bewegung durch gesteigerte Zähigkeit stellte sich bei dem mit 17,5%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  versehenen Mutterglas nach gleichen Zeiten ein unverkennbar als weniger schlierig auf das Auge wirkender Zustand ein als bei dem dünnflüssigeren Mutterglas. Die vergleichende Abb. 11 läßt keine andere Deutung zu, als daß eben in beiden Fällen eine völlig andersartige Verteilung des Schlierenglasses im Sinne von Schema Abb. 8 in seiner Umgebung stattfand, die erreichte Stufe fortschreitender Homogenisierung also wesentlich von der Grenzflächenspannung abhängt. — Beachtenswert ist, daß in dem Glase A (mit nur 2,5%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) viel deutlicher als bei dem Glase B (mit 17,5%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) noch die gewaltsam zerstörten alten Schlierenzentren (im eingezirkelten Kreis) erkennbar sind, von denen aus die Schlieren radial in das Glas verlaufen.

Es ist theoretisch sogar denkbar, daß eine Glasschmelze, welche Schlieren mit größerer Oberflächenspannung enthält, wenn sie sich selbst überlassen bleibt, zum Teil enthomogenisiert. Denn die Schlieren setzen ihre Oberflächenspannung in das Bestreben um, zu schrumpfen, sich zu ballen, knotig zu werden usw.

Selbstverständlich sind i. allg. die praktisch in Betracht kommenden Gegensätze zwischen Schlieren und Einbettungsglas weniger ausgeprägt. Wenn die nachgewiesene Erscheinung trotz umgekehrter Zähigkeitsverhältnisse ganz im Sinne der theoretischen Ableitung abläuft und wenn

sich dies alles schon nach wenigen Stunden bei einer absichtlich gewählten Temperatur von nur 1200° deutlich zu erkennen gibt, so darf daraus geschlossen werden, daß unter den Bedingungen technischer Schmelzen (d. h. bei einer um 200° höher liegenden Temperatur, bei einem normalen Zähigkeitsbereich und bei oft tagelangem Verweilen im Schmelzbad) schon viel geringere Differenzen der Grenzflächenspannung (also auch der analytischen Zusammensetzung) entscheidend auf den empfindlichen Homogenisierungsvorgang einwirken. Schon die Frage nach der mehr oder weniger störenden Aufnahme eines üblichen Zusatzes von anders zusammengesetzten Glasscherben („vor-

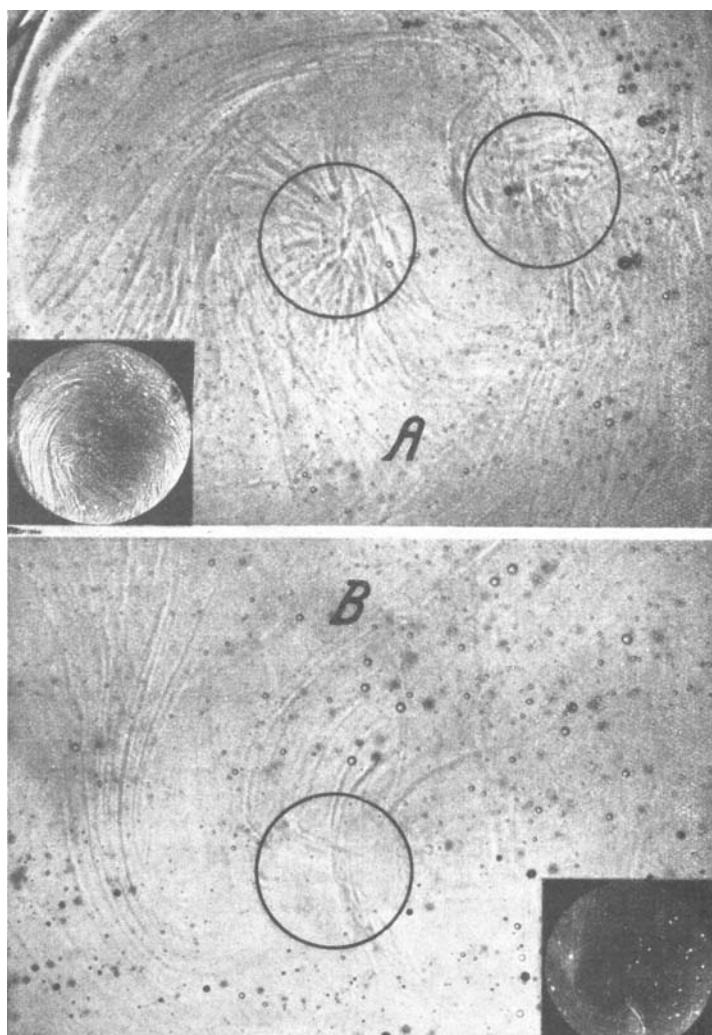


Abb. 11. Verschieden rasches Fortschreiten der Homogenisierung im umgekehrten Verhältnis zur Viscosität  
Grundglas A + 2,5%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  } entsprechend Abb. 10.  
Grundglas B + 17,5%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  }

Beiden 25% gleichen Fremdglasses einverleibt; 18 h bei 1200° sich selbst überlassen; dann zu einem scheibenförmigen Schmelzkuchen umgeformt.

In der Mutterschmelze, zu welcher das Fremdglass größere Grenzflächenspannung besitzt, findet eine langsamer, in derjenigen, zu der es eine geringere Grenzflächenspannung besitzt, eine rascher verteilende Aufnahme statt.

In den Kreisen: Durch Röhren zerstörte Schlierenzentren.  
In den Ecken: Schattenbild der Schmelzen („negativ“). Die weniger homogene ist auch weniger lichtdurchlässig.

geformte Glasbezirke“) in die eigentliche Gemengeschmelze wird von dieser Betrachtung betroffen und rechtfertigt weitere Untersuchungen in der aufgezeigten Richtung.

Es darf vermutet werden, daß sich verschiedene aus dem Glashüttenbetrieb bekannte Erscheinungen, z. B. hin-

sichtlich des Einschmelzens von Scherben („vorgeformte Glasbezirke“) und ihrer verschieden guten Homogenisierung mit der Gemengeschmelze auf die geschilderten Vorgänge zurückführn lassen“).

Was das Glas in beliebig auseinanderliegenden Stufen festzuhalten gestattet, das trifft auch für Vorgänge der Mischung, Verteilung und Trennung von Flüssigkeiten in anderen Zähigkeitsbereichen zu. Nur der Zeitfaktor spielt

dabei eine andere Rolle. — Auch die Vorgänge bei der Flotation lassen ähnliche Betrachtungen zu.

Deshalb erschien es lohnend, diese ins einzelne gehenden Beobachtungen aus ihrem weiteren Zusammenhang herauszutragen und darzustellen als eine Art Folge von Zeittypenbildern, denen wohl eine weitere Bedeutung zukommt, als für das Sondergebiet, dem sie eigentlich entstammen.

[A. 45.]

## NEUE BUCHER

**Chemie der Inkrete und ihre wichtigsten Darstellungsmethoden.** Von Prof. Dr. Kurt Maurer. Zwanglose Abhandlungen aus dem Gebiete der inneren Sekretion. Band I. Herausgegeben von Prof. Dr. W. Berblingier, Jena. VI, 67 Seiten, gr. 8°. Verlag J. A. Barth, Leipzig 1937. Preis kart. RM. 7,20.

In dem neuen Büchlein über die Chemie der Hormone liegt der I. Band einer neu erscheinenden Reihe vor, die zwanglose Abhandlungen aus dem Gebiet der inneren Sekretion bringen soll. Mit dieser Schriftenreihe ist einmal beabsichtigt, „dem Arzt die Möglichkeit zu geben, in neu erschlossenen Gebieten der inneren Sekretion Umschau zu halten“, zum anderen „soll für Lehre und Forschung die Übersicht über die Fortschritte der Wissenschaft erleichtert werden“. Die Abhandlungen sollen sich besonders mit endokrinologischen Fragestellungen der praktischen und theoretischen Medizin befassen und sind wohl in erster Linie für Ärzte gedacht; zugleich stellen sie eine Ergänzung dar zum „Handbuch der inneren Sekretion“, auf das in den einzelnen Bänden Bezug genommen werden soll. Der I. Band, der der Chemie der Inkrete gewidmet ist, „soll dem mit diesem Gegenstand nicht vertrauten Arzt die Leistungen der naturwissenschaftlichen Forschung zeigen“; er knüpft direkt an die Darstellung im „Handbuch der inneren Sekretion“ an und berichtet über die Fortschritte und Ergebnisse der chemischen Forschung in den letzten 10 Jahren. Dabei sind in erster Linie die stofflich gut bekannten Hormone (Sexualhormone, Insulin, Nebenniereninkrete, Thyroxin), anschließend kurz die Hormone der Hypophyse, der Nebenschilddrüse und die Kreislaufhormone bearbeitet. Besonderes Gewicht ist stets auf die Angabe der Darstellungsmethoden gelegt worden. Ein großer Vorteil des Buches liegt in seiner kurzen und klaren Art, in der unter Hinweis auf die Originalliteratur stets nur das Wesentliche gebracht wird. Die Literatur ist bis Ende 1936 berücksichtigt; leider konnten im Kapitel Cortin und bei der Besprechung der gonadotropen Wirkstoffe des Hypophysenvorderlappens die wichtigsten neuesten Ergebnisse noch nicht verwertet werden, wie die Isolierung des Corticosterons (Reichstein, Laqueur und Mitarb.) und die wohl sicher gelungene Aufteilung des gonadotropen Prinzips in eine follikelstimulierende und luteinisierende Komponente. Maurers Abhandlung wird sich sicher viele Freunde erwerben.

A. Butenandt. [BB. 52.]

### Der Holzschutz und seine Bedeutung für die deutsche Volkswirtschaft.

Von Dr.-Ing. Otto Günther. 90 Seiten mit 4 Kurven u. vielen Tabellen. Verlag Wilhelm Knapp, Halle a. d. Saale, 1937. Preis geh. RM. 2,50, geb. RM. 3,50.

Die erste Hälfte dieser Arbeit behandelt die Waldflächen der Erde, Europas und Deutschlands sowie die deutsche Holzversorgung und Forstwirtschaftspolitik auf Grund durchwegs bereits bekannter Veröffentlichungen. Bedauerlicherweise reichen die statistischen Angaben mit wenigen Ausnahmen nur bis zum Jahre 1933.

Die pflanzlichen und tierischen Holzzerstörer werden auf insgesamt drei Seiten beschrieben.

Wertvoll ist der nächste Abschnitt: „Berechnung der Holzmengen, die der deutschen Volkswirtschaft jährlich durch Holzzerstörung verloren gehen.“ Dieser Abschnitt verdient besondere Beachtung, vor allem mit seiner Forderung, den Holzschutz auf breitestem Grundlage zu fördern. Die Beschreibung der Konservierungsverfahren ist lückenhaft und geeignet, unrichtige Bilder von dem wahren Sachverhalt zu geben. Dies gilt besonders von der Behauptung, daß Teeröl in der Imprägnierungsindustrie leicht durch andere Schutzmittel ersetzt werden könne. Nach den Erfahrungen der Hauptverbraucher, insbesondere der Reichsbahn und der

Reichspost, ist es bisher noch nicht gelungen, ein Schutzmittel zu finden, das das Teeröl vollkommen zu ersetzen vermag.

Auch die Tabellen, die den mykologischen Arbeiten beigegeben sind, erregen schwere Bedenken. Die Streuungen, die bei den Versuchen auftreten, die mit der Feststellung der Gewichtsabnahme nach dreimonatigem Pilzangriff arbeiten, sind, wie allgemein bekannt, so groß, daß man Gewichtsverluste unter 2 oder sogar 5 % normalerweise unberücksichtigt läßt. Jeder mit mykologischen Arbeiten Vertraute ist daher erstaunt, wenn er in der tabellarischen Zusammenstellung der Versuchsergebnisse (Anhang) liest, daß z. B. 8 Gruppen zu je 6 Versuchsklötzchen, also 48 Versuchsklötzchen, eine Gewichtsabnahme bei diesem Verfahren von jeweils 0,00 % aufweisen.

E. Mörlath. [BB. 18.]

## PERSONAL-UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

(Redaktionsschluß für „Angewandte“ Mittwochs,  
für „Chem. Fabrik“ Sonnabende.)

Prof. Dr. W. Borsche, Direktor des organisch-chemischen Instituts der Universität Frankfurt/Main, Ordinarius für organische Chemie, feiert am 31. Mai seinen 60. Geburtstag.

Prof. Dr. phil. et med. F. Flury, Ordinarius für Pharmakologie, Würzburg, Mitglied der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft, Inhaber der Liebig-Gedenkmünze des VDCh 1934, feierte am 21. Mai seinen 60. Geburtstag.

Ernannt: Dr. K. Scharrer, a. o. Prof. für Agrikulturchemie an der T. H. München, zum o. Prof. in der Philosophischen Fakultät, II. Abt., der Universität Gießen unter gleichzeitiger Übertragung des Lehrstuhls für Agrikulturchemie<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Vgl. diese Ztschr. 49, 672 [1936].

## REICHSTREFFEN FRANKFURT/M. 1937

### Verband selbständiger öffentlicher Chemiker Deutschlands e. V.

Ordentliche Mitgliederversammlung anlässlich des Reichstreffens der deutschen Chemiker in Frankfurt a. M. am Freitag, den 9. Juli 1937, vormittags 10 Uhr.

#### Tagesordnung:

1. Geschäftliches:
2. Bericht des Verbandsleiters,
3. Berichte der Vorsitzenden der Sondergruppen:
  - Vereinigung selbständiger Metallanalytiker Deutschlands.
  - Vereinigung der an Untersuchung von Futter- und Düngemitteln beteiligten selbständigen öffentlichen Chemiker Deutschlands.
  - Verein der für Untersuchungen in der Zuckerindustrie verpflichteten Handelschemiker Deutschlands.
4. Entlastung.
5. Festsetzung des Jahresbeitrages.
6. Verschiedenes.

Anträge zu Punkt 6 der Tagesordnung sind dem Verbandsleiter bis spätestens 20. Juni 1937 zu übermitteln.

#### B. Vorträge:

1. Die Stellung unseres Verbandes im Rahmen der Neuordnung der Technik.
2. Die Auswirkung des Maß- und Gewichtsgesetzes für die Laboratorien der öffentlichen Chemiker.

Im übrigen werden die Mitglieder auf die Vorträge der im Anschluß an unsere Versammlung tagenden Fachgruppe „Lebensmittelchemie, gerichtliche Chemie, Gewerbehygiene und Chemie der landwirtschaftlichen Nebengewerbe“ hingewiesen.

Sieber.