

## PERSONAL-UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

Dr.-Ing. e. h. A. Thau, Berlin, bekannt durch seine Forschungen auf dem Gebiet der Schwelung, feiert am 26. Februar seinen 60. Geburtstag.

Dr. F. Sebaldt, Honnef a. Rh., langjähriges Mitglied des VDCh, feiert am 2. März im Alter von 78 Jahren sein 40jähriges Doktorjubiläum.

Dr. U. Dehlinger, n. b. a. o. Prof. (Hauptgebiete Röntgenographie u. Metallischer Zustand), Stuttgart, wurde unter Ernennung zum o. Prof. der Lehrstuhl für höhere Physik in der Abteilung für Allgemeine Wissenschaften der T. H. Stuttgart übertragen.

Dr. P. G. Fischer, a. o. Prof., Würzburg<sup>1)</sup>, wurde unter Ernennung zum o. Prof. der Lehrstuhl für Chemie in der Naturwissenschaftl. Fakultät der Universität übertragen.

Doz. Dr. K. Schwabe wurde beauftragt, in der chemischen Abteilung der T. H. Dresden die speziellen Gebiete der physikalischen und Elektrochemie sowie der Zellstoffchemie in Vorlesungen und Übungen zu vertreten.

Gestorben: Dr. H. Koch, langjähriger Chemiker und stellvertretender Betriebsdirektor des Werkes Heilbronn der Kali-Chemie A.-G., am 15. Februar im Alter von 80 Jahren.

### Ausland.

Gestorben: Prof. Dr. h. c. C. Blacher, Chem.-Techn. Institut der Universität Riga, im Alter von 71 Jahren. — Prof. Dr. phil., med. et techn. S. P. L. Sørensen, Kopenhagen, 37 Jahre, bis März 1938, Leiter des Carlsberg-Laboratoriums, bekannt durch seine Untersuchungen über Proteine, Präsident der Dänischen Gesellschaft der Wissenschaften, im Alter von 72 Jahren<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Vgl. diese Ztschr. 50, 953 [1937].

<sup>2)</sup> Vgl. ebenda 51, 60 [1938].

## VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER

### AUS DEN BEZIRKSVEREINEN

Bezirksverein Groß-Berlin und Mark. Sitzung am 19. Oktober 1938 im Hofmannhaus, Berlin. Vorsitzender: Prof. Dr. A. Schleede. Teilnehmerzahl: 125.

Prof. Dr. W. Eitel, Berlin-Dahlem: „*Neuere Anschauungen über die Konstitution des Glases.*“

Ein strukturelles Bild von der Konstitution der Gläser hat zuerst Zachariasen (1932) entworfen. Seine Theorie, zunächst nur für glasbildende Oxyde ausgesprochen, erfordert z. B., daß im Kieselglase die statistisch ungeordnete Raumnetzverknüpfung von  $\text{SiO}_4$ -Tetraedern ähnlich der Anordnung im  $\alpha$ -Cristobalit erfolgt, nur ohne dessen raumgitterbedingte Symmetrieeigenschaften. Experimentell bestätigt wurde diese Theorie durch die röntgenographischen Untersuchungen einfacher oxydischer Gläser, wie  $\text{SiO}_2$  und  $\text{B}_2\text{O}_3$ , von Warren (1934) mit Hilfe einer Methode ähnlich der normalen Untersuchung von Pulverdiagrammen kristallisierter Stoffe nach Debye und Scherrer. 1935 gelang es Warren und Loring, auch für die Natronsilicatgläser Berechnungen der Interferenzdiagramme durchzuführen. Während im reinen  $\text{SiO}_2$ -Glas nur  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder untereinander verknüpft erscheinen, derart, daß jedes O-Ion zwischen 2 Si-Ionen liegt, treten in der von Warren u. Loring gegebenen Deutung der Natronsilicatgläser nunmehr entsprechend der Zahl der vorhandenen Na-Ionen gleich viele O-Ionen auf, die nur an ein Si-Ion gebunden sind, andererseits an die Na-Ionen. Im Raumgefüge solcher Gläser erscheinen also die Na-Ionen in Lücken („Hohlräumen“) des Tetraedernetzwerkes. Das Bemerkenswerteste an dieser Vorstellung ist, daß in keiner Weise individualisierte Bestandteile etwa von Verbindungen, besonders von Natriumsilicaten, sich ergeben, die in das  $\text{SiO}_2$ -Netz des Kieselglases als „Lösungsmittel“ eingebettet erschienen. Ein ganz analoges Bild gewann G. J. Bair (1936) von dem Gefüge von Bleisilicatgläsern; auch hier sind zwei Arten von Sauerstoffionen vorhanden, die eine gebunden an zwei Si-, die andere an ein Si- und ein Pb-Ion, welches stets in einen Hohlraum eingebettet liegt. Einen sehr erheblichen methodischen Fortschritt bedeutete alsdann die von Warren zuerst beim Kieselglas verwendete Berechnung

mit Hilfe der verallgemeinerten Fourier-Analyse (1936). Die Deutung der Häufigkeitsmaxima z. B. in der Elektronenverteilungskurve für das  $\text{SiO}_2$ -Glas ergibt demnach ein quantitatives Bild der Si—O-, Si—Si-, O—O-Abstände und damit von der tatsächlichen Ionenanordnung. Während beim  $\text{SiO}_2$ -Glas die tetraedrische Konfiguration eines räumlichen Netzwerkes bestimmend ist, liegen beim  $\text{B}_2\text{O}_3$ -Glas Gruppen  $\text{BO}_3$  in ebener Konfiguration vor, die ebenfalls räumlich zusammenhängen. Für beide Gläser ist kennzeichnend, daß jedes O-Ion an 2 Si- bzw. B-Ionen gebunden ist. Gegenüber dem reinen Borsäureglas, das nur Dreiecks-Koordination der Gruppe  $\text{BO}_3$  besitzt, bildet sich nach Biscoe u. Warren in Natriumboratgläsern beim Zutritt von Na-Ionen eine tetraedrische Koordination  $\text{BO}_4$  aus; wiederum liegen die Na-Ionen in Hohlräumen der Netzstruktur eingebettet.

In zunächst unversöhnlichem Gegensatz zu der Theorie von Zachariasen steht dagegen die Auffassung (Randall, Rooksby u. Cooper, 1930), daß die Gläser keine völlig ungeordneten Phasen darstellen, sondern aus Kristalliten bestehen. Sie wurde in neuerer Zeit bestätigt von Valenkow u. Poray-Koshitz (1936), die auf Grund röntgenographischer Untersuchungen eine starke Abhängigkeit der Glasstruktur von der Wärmevergeschichte und der Art der Herstellung beobachteten. Die Streitfrage zwischen Netzwerk- und Kristallithypothese wurde noch einmal von Hartleif (1938) überprüft durch besonders sorgfältige ionometrische Messungen der absoluten Intensitäten der Röntgeninterferenzen. Das  $\text{SiO}_2$ -Glas beschreibt er als ein durch die hohe Viskosität im thermischen Ungleichgewicht eingefrorenes Aggregat von Molekülkomplexen, die sich um so „kristallähnlicher“ verhalten, je mehr Zeit sie hatten, sich zu ordnen. Ein von der Temperatur der flüssigen Schmelze abgeschrecktes  $\text{SiO}_2$ -Glas wird daher weniger kristallähnliche Komplexe enthalten als ein solches, das zuerst sich bis etwa  $700^\circ$  langsam abkühlen konnte und erst dann abgeschreckt wurde. Die Kalisilicatgläser erscheinen weniger geordnet als das untersuchte Kieselglas; mit steigender Zumischung von  $\text{K}_2\text{O}$  nimmt aber der Ordnungsgrad zu, wobei sich die Maxima der Elektronenverteilungskurve zu kleineren Abständen der Ionen verschieben. Die Verteilung der K-Ionen im Gefüge des Glases stellt sich Hartleif indessen nicht gleichmäßig über das Ganze vor, sondern es müssen zwei strukturell verschiedene Anteile in diesem vorhanden sein: einerseits das unveränderte  $\text{SiO}_2$ -Netzwerk, andererseits das „Kalisilicat“, von dem noch nicht auszumachen ist, ob es einer stöchiometrisch definierten Verbindung entspricht oder nicht. Tatsächlich läßt sich nach Abzug der Verteilungskurve für den  $\text{SiO}_2$ -Anteil für alle untersuchten Kalisilicatgläser eine übereinstimmende Restkurve feststellen, die auf einen einheitlichen Komplex dieser Art schließen läßt. Auch diese Anschauung ist also in bemerkenswertem Gegensatz zu der von Warren über die Natriumsilicatgläser, bei denen das Na-Ion ganz regellos verteilt erscheint. Auch die Kristallithypothese lehnt Hartleif als zu eng begrenzt ab und möchte an der allgemeineren Anschauung von irgendwie gearteten „kristallähnlichen“ Komplexen in der Konstitution des Glases festhalten; es ist besonders beachtenswert, daß diese Vorstellung im Zusammenhang mit der Erscheinung zu stehen vermag, daß die Vorgeschichte des Glases die inneren Gleichgewichte beeinflusst. Damit kommt die Hartleifsche Anschauung auch weitgehend denjenigen Theorien der Konstitution des Glases entgegen, welche von rein chemischen Gesichtspunkten aus gerade diese Verschiebung von homogenen Gleichgewichten forderten.

In neuerer Zeit hat nämlich die Hypothese Vertreter gefunden, nach welcher die zusammengesetzten Gläser nicht nur mit den Kristallen und Salzschnmelzen verglichen werden können, sondern auch mit wäßrigen und organischen Lösungen. Hier setzen die breit angelegten Arbeiten von Weyl (1935) über die konstitutiven Veränderungen der Absorptionsspektren ein<sup>3)</sup>. Vor allem an gefärbten Gläsern ließ sich durch Bestimmung der Intensitäten und Extinktionswerte bei verschiedenen Temperaturen mit erheblicher Genauigkeit ein Bild davon gewinnen, wie sich die inneren Gleichgewichte hiermit verschieben. Auch der gesamte Komplex der so entwickelten Abhängigkeit der integralen Eigenschaften der Gläser von der Wärmevergeschichte, die sog. Transformationsphänomene, die Wirkung von Mineralisatoren im Glase und

<sup>3)</sup> Vgl. diese Ztschr. 48, 573 [1935] sowie Beiheft 18.