

werden, zeigt sich bei Frequenzen von über 1000 Hz eine Phasenverschiebung des Wärmeverlaufes zum Rande hin. Es werden daher neben der rein örtlichen Aufheizung Wärmewellen beobachtet.

L. Graf (Aachen) berichtete über den Einfluß der Frequenz auf die Zündspannungen. Das Herabsetzen der Zündspannung um ca. 20 % bei Frequenzen von einigen MHz gegenüber 50 Hz hängt

zusammen mit der mittleren Laufzeit der Ionen. Ist die Frequenz von der Größe, daß die Halbwelle der ersten Raumladung die Elektroden nahezu erreicht, so wirkt das wie eine Annäherung der Elektroden. Mit zunehmendem Druck und wachsendem Elektrodenabstand steigt die für die Zündung günstigste Frequenz. Bei Frequenzen oberhalb 10^8 Hz nimmt die Zündspannung beträchtlich zu.
[VB 818]

IV. Internationaler Glaskongreß

Paris, vom 2.—7. Juli 1956

Aus den Vorträgen:

N. A. TOROPOW, UdSSR: Neue Daten über das System $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ und über feuerfeste Materialien für Glasschmelzöfen.

Die erneute Untersuchung des Systems $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ bestätigte den früheren Befund, daß der Mullit $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ kongruent schmilzt. Werden bei diesen Versuchen die Probekörper nicht vor SiO_2 -Verdampfung geschützt, so wird ein inkongruentes Schmelzen des Mullits vorgetäuscht. Von $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ bis zum Eutektikum mit Al_2O_3 bei 78 Gew.-% Al_2O_3 (entspricht $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) scheiden sich Mullit-Mischkristalle ab. Im System $\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2$ wurde bei 2250°C von 41—62 Gew.-% SiO_2 eine Mischungslücke festgestellt. Der kritische Mischungspunkt liegt bei 2430°C und 53 Gew.-% SiO_2 .

P. L. BAYNTON, H. RAWSON und J. E. STANWORTH, Chesterfield (Großbrit.): Untersuchungen über neue Gläser aus Tellur-, Vanadin-, Molybdän- und Wolframoxyd.

In einer elektrisch geheizten Schlinge aus einer Platin-Legierung wurden kleine Mengen (15 mg) von binären Oxyd-Gemischen geschmolzen und anschließend schnell abgekühlt. Mit dieser Methode wurden Gläser aus folgenden Systemen erhalten: TeO_2 mit Li_2O , SrO , ZnO , Fe_2O_3 , MnO , NiO oder CuO ; — V_2O_5 mit K_2O , MgO , CaO , SrO , NiO oder UO_3 ; — WO_3 mit Na_2O , K_2O , BaO , PbO , B_2O_3 , GeO_2 , P_2O_5 oder UO_3 und MoO_3 mit Li_2O , Na_2O , K_2O , BaO , PbO , P_2O_5 , Bi_2O_3 oder UO_3 . Von einer Reihe anderer Systeme ist bereits aus früheren Versuchen bekannt, daß sie Gläser bilden, während viele weitere Systeme keine Gläser ergaben. Der Zusammensetzungsbereich, der zur Glasbildung neigt, ist meist eng, kann aber häufig durch geringe Mengen dritter Oxyde verbreitert werden. Bemerkenswert ist, daß meist die beiden Komponenten für sich allein keine Gläser bilden.

A. DIETZEL und L. MERKER, Würzburg: Verdampfung aus geschmolzenem Glas.

Die spezifische Verdampfung von binären Natriumsilicat-Gläsern (20—55 Gew.-% Na_2O) bei 1300°C im N_2 -Strom steigt mit zunehmendem Na_2O -Gehalt stetig an; auf das Vorliegen einer Verbindung im Glas kann deshalb aus diesen Versuchen nicht geschlossen werden. Verdampfungsversuche an technischen Gläsern bei 1400°C zeigten, daß mit steigendem Wasserdampf-Partialdruck die Gesamtverdampfung zunimmt, wobei neben Na_2O auch SiO_2 und CaO verdampft. Diese Ergebnisse wurden mit den unterschiedlichen Bindungsstärken der verschiedenen Komponenten im Glas gedeutet.

V. V. VARGUINE, und T. I. WEINBERG, Leningrad: Die quantitative Bestimmung des Einflusses der färbenden Verunreinigungen auf die Lichtabsorption im Glas.

In Gläsern treten vor allem Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} und V^{5+} als färbende Verunreinigungen auf. Für diese Ionen wurden in verschiedenen Gläsern die Extinktionskoeffizienten bestimmt, wobei zum Erreichen einer großen Genauigkeit Probelängen von 10 cm verwendet wurden. Mit Hilfe dieser Werte kann man aus den Absorptionskurven den Gehalt an diesen Ionen berechnen und erreicht damit eine viel größere Genauigkeit als mit der chemischen Analyse.

J. NEBRENSKY, M. FANDERLIK und J. KOCIK, Königsgrätz: Die Färbung der Gläser durch Nickel, insbes. die Grünfärbung.

Die Untersuchung der Absorptionsspektren verschiedener NiO-haltiger Silicat-Gläser im Bereich von 4000—7000 Å ergab, daß die genaue Lage zweier Absorptionsbanden bei 5250 und 6000 Å und deren Intensität von der Glaszusammensetzung abhängig ist. Diese Gläser waren blau, braun oder gelb. Durch 40 min langes Tempern eines Fluorid-haltigen Kaliumborosilicat-Glases bei 650°C gelang es, ein rein grünes Glas zu erhalten, dessen Absorptionspektrum dem von wässrigen NiCl_2 -Lösungen sehr ähnlich ist.

F. J. GROVE und J. P. PROCTER, St. Helens (Großbrit.): Untersuchung der Durchlässigkeitscharakteristiken von Chrom-haltigen Gläsern.

Im Bereich von 2000—10000 Å wurde die Absorption von Soda-Kalk-Gläsern mit geringen Cr_2O_5 -Gehalten in Abhängigkeit von den Herstellungsbedingungen untersucht. Beim reduzierenden Schmelzen erhält man eine gute Durchlässigkeit im UV, die beim oxydierenden Schmelzen durch das Auftreten einer Bande bei 3650 Å verloren geht, welche durch Cr^{6+} hervorgerufen wird. Schon durch schwache Reduktion verschwindet diese Bande. In allen Gläsern liegt aber ein sehr stabiler $\text{Cr}^{6+}-\text{O}-\text{Cr}^{3+}$ -Komplex vor, der durch eine Absorptionsbande bei 6850 Å charakterisiert wird. Wässrige Lösungen von Cr^{3+} oder Cr^{6+} haben ähnliche Spektren. Enthalten diese Cr^{3+} und Cr^{6+} , so tritt ebenfalls die Bande bei 6850 Å auf.

J. LÖFFLER, Witten: Analyse von Schlieren und Schichten durch Ätzung und Interferenzmessung.

Beim Anätzen von schlierenhaltigen Gläsern mit verd. HF ergeben Bereiche mit SiO_2 oder Al_2O_3 -Anreicherungen Erhebungen, während durch Alkali-Anreicherungen Täler entstehen. Verwendet man als Ätzflüssigkeit aber eine salzaure Lösung von Fluoborsäure, so ergeben die SiO_2 -Schlieren auch Erhebungen, die Al_2O_3 -Schlieren jedoch und die Alkali-Schlieren Täler. Durch genau festgelegte Arbeitsbedingungen lassen sich aus dem Vergleich der Interferenzbilder beider Anätzungen die Anreicherungen an SiO_2 , Al_2O_3 und Na_2O in den Schlieren quantitativ bestimmen.

O. L. ANDERSON, Murray Hill (USA): Die Kinetik von Strukturänderungen im Glas unter Druck.

Ein Borosilikat-Glas wurde bei $100-300^\circ\text{C}$ einem Druck von 3800—6600 atm unterworfen; die Versuchszeiten betrugten bis zu einer Woche. Nach bestimmten Zeiten wurden die Proben entlastet, die Dichten scheinbar bei Raumtemperatur gemessen und die Proben ohne Druck auf die Versuchstemperatur gebracht bis sich ein Endwert der Dichten einstellte. Dabei wurden zwei Arten der Dichteänderungen beobachtet. Zunächst setzt eine reversible „Verdichtung“ ein, die nach einigen Stunden ihren Endwert erreicht hat. Dann erst erfolgt eine irreversible „Verfestigung“, die auch noch nach einer Woche steigende Tendenz zeigte. Dabei wurden Dichtezunahmen bis zu 1 % erreicht. Andere Borosilikat-Gläser zeigten ähnliche Effekte, während bei reinem Kieselglas keine nennenswerte Dichteänderung unter obigen Bedingungen beobachtet wurde. Die theoretische Berechnung des Druckeinflusses auf Grund der Netzwerktheorie ergab eine qualitative Übereinstimmung mit den Experimenten.

J. ZARZYCKI, Frankreich: Röntgenographische Untersuchung des Netzwerkes des Glases bei hohen Temperaturen.

In einer Hochtemperatur-Röntgenkammer wurden SiO_2 -, GeO_2 - und B_2O_3 -Gläser oder -Schmelzen bis 1600°C untersucht. Die aus den Spektren berechneten Elektronenverteilungskurven zeigen bei B_2O_3 -Glas bzw. -Schmelze, daß die Koordinationszahl des B-Ions von 3,3 bei 20°C auf 2,2 bei 1600°C zurückgeht, wobei sich der B-O-Abstand von 1,30 Å auf 1,50 Å aufweitet. Beim GeO_2 ist bei 20°C die Koordinationszahl des Ge-Ions 4,4, bei 1200°C nur noch 3,4. Ein entsprechender Effekt konnte beim Kieselglas bis zu 1600°C nicht beobachtet werden. Wahrscheinlich muß dazu erst die Schmelztemperatur von 1750°C überschritten werden. Beim B_2O_3 und GeO_2 zeigte sich bei hohen Temperaturen eine ausgeprägte Kleinwinkelstreuung, die auf kleine Bereiche der Größe von 5—10 Å schließen läßt. Die Größe dieser Bereiche nimmt mit steigender Temperatur ab.

W. HÄNLEIN, Erlangen: Herstellung von dünnen, biegsamen Glasschichten durch Aufdampfen von Gläsern im Hochvakuum.

Bei 10^{-5} Torr gelang es, auf Folien und Drähte Gläser mit einer Schichtdicke bis zu $10\text{ }\mu$ aufzudampfen, wobei das Material biegsam blieb. Diese dünnen Glasschichten haben sehr gute elektrische

Eigenschaften, z. B. hohe und konstante Durchschlagsspannung bis zu 300 °C und kleine und nur wenig temperaturabhängige Verlustfaktoren. Bei diesem Verfahren werden die Komponenten getrennt auf das Material gedampft. Die Zusammensetzung hängt vom Verwendungszweck ab, meist sind es Borosilikat-Gläser.

H. SCHOLZE, Würzburg: *Der Einbau des Wassers in Gläsern.*

Die Untersuchung der IR-Spektren von binären Alkalisilicat-Gläsern mit 1–30 Mol% Alkalioxyd ergab, daß das Wasser im Glas in zwei Bindungszuständen vorliegt. Der eine Bindungszustand – verhältnismäßig freie OH-Gruppen – gibt sich durch eine Absorptionsbande bei 2,75 μ zu erkennen, welche sich mit zunehmendem Alkali-Gehalt bis zu 2,95 μ verschiebt. Dabei nimmt diese Bande an Intensität ab, während gleichzeitig eine Bande bei 3,6 μ immer stärker wird, die eine sehr starke Wasserstoff-Brückenbindung in diesen Gläsern anzeigen. Hier tritt das Wasserstoff-Ion als Netzwerkbildner von einem einfach gebundenen Sauerstoff-Ion zu einem benachbarten Sauerstoff-Ion auf.

In drei Beiträgen wurde die Diffusion in Gläsern behandelt.

P. Le Clerk (Frankreich) bestimmte mit Hilfe von radioaktiven Isotopen die Diffusionskonstanten bei 350 °C für Li-, Na-, K- und Ag-Ionen und fand folgende Werte: $D_{Li} = 4 \cdot 10^{-7}$ cm²/sec; $D_{Na} = 1,1 \cdot 10^{-10}$ cm²/sec; $D_K = 3 \cdot 10^{-12}$ cm²/sec; $D_{Ag} = 2,5 \cdot 10^{-10}$ cm²/sec.

Ebenfalls radioaktive Isotope benutzte *H. H. Blau* (Columbus, USA) zu seinen Messungen in der Nähe des Transformationsbereiches. Aus diesen Versuchen ergab sich, daß bei einer Vergrößerung des Ionenradius des diffundierenden Kations um die Hälfte (Paar Na⁺–K⁺) die Diffusionsgeschwindigkeit nur noch $1/_{10}$ beträgt. Bleibt der Ionenradius konstant, wird aber die Ladung verdoppelt (Paar Na⁺–Ca²⁺), so sinkt sie auf $1/_{100}$.

Von *Y. Haven* und *J. M. Stevels* (Eindhoven, Niederlande) wurde die Theorie der Ionendiffusion im Glas in Anlehnung an die Ionendiffusion in Kristallen weiter ausgebaut. Die Auswertung der bis jetzt vorliegenden Meßergebnisse nach der Einsteinischen Gleichung für die Diffusionskonstante lassen nicht eindeutig unterscheiden, ob die Diffusion über Leerstellen oder Zwischenplätze verläuft; das letztere erscheint etwas wahrscheinlicher.

Mit dem Einfluß von Strahlen auf Gläser beschäftigten sich sechs Beiträge. *T. H. Davies* (Pittsburg, USA) gab einen Überblick über neue Strahlungsuntersuchungen an Gläsern. Die Theorien, die für Kristalle entwickelt worden sind, können nur

teilweise auf das Glas übertragen werden. Während im allgemeinen geringe Verunreinigungen keinen Einfluß auf die Eigenschaften von Gläsern haben, spielen sie in diesem Fall eine wesentliche Rolle. Auch die Herstellungsbedingungen sind für die Empfindlichkeit eines Glases gegen Bestrahlung wichtig. *K. R. Ferguson* (Lemont, USA) beobachtete beim Einwirken von γ -Strahlen auf B₂O₃ und binäre Alkaliborat-Gläser, teils mit geringen Zusätzen an Nebengruppenelementen, das Auftreten von drei Absorptionsbanden bei 2500, 3000 und 6000 Å, deren genaue Lage und Intensität von der Glaszusammensetzung abhängt. Bei γ -Bestrahlung zeigen nach *N. J. Kreidl* und *J. R. Hensler* (Rochester, USA) Germanat-Gläser ähnliche Erscheinungen wie Silicat-Gläser, nur in viel geringerem Maße. Die Abnahme der Absorption im UV bei geringer Bestrahlungsdosis zeigt, daß einige Sauerstoff-Ionen ein Elektron verlieren. Bei längerer Bestrahlungszeit kehren diese Elektronen wieder an ihre Plätze zurück. Auch durch UV-Bestrahlung genügender Intensität oder durch Röntgenstrahlen verlieren nach *A. Kats* (Eindhoven, Niederlande) in binären Alkali-Silicat-Gläsern einige Sauerstoff-Ionen ein Elektron. Die dabei durch Elektroneneinfang entstehenden Zentren erzeugen im Bereich von 2000–10000 Å drei Absorptionsbanden bei 3000, 4700 und 6300 Å, deren genaue Lage und Intensität auch hier von der Glaszusammensetzung abhängig ist. Die durch Röntgenbestrahlung von Kieselglas entstehenden drei Absorptionsbanden bei 2150, 3000 und 5500 Å werden durch Zentren hervorgerufen, die durch Al₂O₃-Verunreinigungen bedingt sind. Ein Al₂O₃-freies Kieselglas zeigte diese Banden nicht. Für alle diese Erscheinungen gibt es mehrere Erklärungen, deren genaue Zuordnung bis jetzt noch nicht einwandfrei möglich ist. Die Bildung von Farbzentren im Glas durch Sonnenbestrahlung kann dagegen eindeutig auf einen Elektronenaustausch zwischen Ionen wechselnder Wertigkeit zurückgeführt werden. *G. E. Rindone* (Pennsylvania) fand bei verschiedenen Gläsern, denen das lichtempfindliche Paar Ce³⁺–As⁵⁺ zugesetzt worden war, daß die kurzen Wellenlängen für den anfänglichen Elektronensprung verantwortlich sind, während die längeren Wellenlängen genügend Energie für die Rückkehr des Elektrons auf seinen ursprünglichen Platz liefern. Dieser Mechanismus wird durch die Glaszusammensetzung stark beeinflußt; je geringer die Sauerstoff-Packung ist, um so mehr tritt der erste Elektronenaustausch ein und wird die Rückkehr des Elektrons verhindert. *E. F. Westrum, jr.* (Michigan) bestrahlte Quarz mit Neutronen und fand, daß dadurch die spezifischen Wärmen im Bereich von 5–300 °K zunehmen. Dieser Versuch bestätigte die Hypothese, daß sich bei dieser Behandlung Quarz teilweise in Kieselglas umwandelt.

[VB 831]

Deutsche Keramische Gesellschaft

Wiesbaden, 17. Juni 1956

Aus den Vorträgen:

F. KLASSE, Wiesbaden: *Vergleichsverfahren zur Ermittlung der Wärmeleitfähigkeit keramischer Werkstoffe.*

Es wurde eine sehr einfache Bestimmungsmöglichkeit zur Ermittlung der Wärmeleitfähigkeit beschrieben, mit der die λ -Werte von keramischen Werkstoffen bis 1200 °C relativ schnell und einfach bestimmt werden können. Allerdings handelt es sich dabei nicht um eine Absolutmessung, sondern um einen Vergleich zwischen der Wärmeleitfähigkeit eines Testkörpers, dessen λ -Wert bekannt ist, und des zu untersuchenden Prüfkörpers. Als Testmaterial wird Quarzglas oder Porzellan verwendet. Das in den beiden hintereinander geschalteten Körpern auftretende Wärmegefälle wird gemessen. Da die λ -Werte beider Körper sich umgekehrt verhalten wie das in den Körpern auftretende Wärmegefälle, ist die Bestimmung des unbekannten λ -Wertes möglich.

Als Isoliermaterial war bis kurz vor Abschluß der Untersuchungen das gefällte Kieseläuregels „Erosil“ verwendet worden. Dieses Material läßt in seiner Isolierfähigkeit oberhalb 1000 °C erheblich nach. Seit kurzem sind deshalb bestimmte Magnesium-aluminate benutzt worden, die in den hohen Temperaturbereichen bedeutend bessere Eigenschaften aufweisen.

Die Bestimmungen der λ -Werte verschiedener feuerfester Steine, z. B. von Schamotte-, Silica-, Magnesit- und Chrommagnesitsteinen ergeben einen maximalen Fehler von $\pm 2\%$.

H.-E. SCHWIETE, Aachen: *Über die Thermochemie von Silicaten und Tonmineralien.*

Um den theoretischen Wärmebedarf eines beliebigen Brennprozesses, bezogen auf einen gedanklich exakten Kreisprozeß mit dem Bezugspunkt 25 °C (– 298 °K) zu ermitteln, sind lückenlose und exakte Werte über die energetischen Zusammenhänge bei der Überführung der Rohmischung in die Endprodukte

wichtig. Mit Hilfe lösungskalorimetrischer Untersuchungen wurden die Umwandlungsgrundwerte der Kieseläure-Modifikationen ineinander neu bestimmt. Die Ergebnisse stimmen in einzelnen Fällen mit aus der Literatur bekannten Werten sehr gut überein, in anderen dagegen zeigen sie große Abweichungen. Die Diskrepanzen werden auf den Reinheitsgrad der Substanzen zurückgeführt.

Mittels eines von *Kröger* und *Ziegler* entwickelten Reaktionskalorimeters wurden die Dehydratisationswärmen der wichtigsten Tonminerale ermittelt. Die Wärmetonungen betragen bei Kaolinit 186,0 cal/g $\pm 5\%$ (bisher 135 cal/g); Montmorillonit 58,5 cal/g $\pm 4\%$; Illit 43,2 cal/g $\pm 7\%$.

Ein Vergleich der Dehydratisationswärmen von Natrium- und Calcium-Montmorillonit erbrachte 50 cal/g bzw. 20 cal/g.

Unter Zugrundelegung des neuesten thermochemischen Zahlenschemas wird gezeigt, wie an Hand einfacher Rechenschemata die Nutzwärme und der Wärmebedarf für die Brennprozesse keramischer Scherben, insbesondere eines Schamotte A-I-Steines errechnet werden können¹⁾.

K. KONOPICKY, Bonn: *Korngrößenverteilung – Porengrößenverteilung.*

Untersuchungen der Porengrößenverteilung an Silica-Körpern (Typ wachsendes Korn) und Schamotten (Typ schwindendes Bindemittel) bekannter Ausgangskorngröße ergaben:

Die Porengröße ist unabhängig von der Kornverteilung, wenn die Körner $> 7 \mu$ sind. Unterhalb dieser Grenze ist ein deutliches Absinken des Porendurchmessers mit zunehmendem Feinkorn zu erkennen. Außerdem hängt die Menge der Feinporen auch vom Porenaufbau des Rohstoffes ab.

¹⁾ Näheres zur Thermochemie dieser Rohstoffe siehe: Ber. dtsh. keram. Ges. 33, 184 [1956] u. Zement-Kalk-Gips 9, 257 [1956].