

# ZUSAMMENHANG ZWISCHEN DER STRUKTUR UND DEN PHYSIKALISCHEN EIGENSCHAFTEN DES GLASES I

Von

I. NÁRAY-SZABÓ

CHEMISCHES ZENTRALFORSCHUNGSINSTITUT DER UNGARISCHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN,  
BUDAPEST

(Vorgelegt von P. Gombás. — Eingegangen 20. VII. 1957)

1. Nach unserer heutigen Auffassung beruht die Struktur der Gläser auf einem räumlich unendlichen Tetraedergerüst von gerüstbildenden Oxyden ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BeO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ), eventuell mit Einschaltung von  $\text{BO}_3$ -Dreiecken. Dieses Gerüst ist nicht periodisch, also nicht kristallin. In den Lücken können verschiedene Kationen Platz nehmen, wodurch die verschiedenen Gläser entstehen.

2. Aus der Analyse und Dichte von mehreren hundert Gläsern habe ich das auf ein  $\text{O}^{\equiv}$ -Ion fallende absolute Volumen  $v$  berechnet. Dies ist in sehr engem, im untersuchten Gebiet linearen Zusammenhang mit der Zahl

$$R = \text{O}/(\text{Si} + \text{B} + \text{Be} + \text{Al} + \text{P}),$$

wo die Symbole die Grammatomzahl des betreffenden Elementes bedeuten.

3. Bei einfachen gerüstbildenden Oxyden ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) beträgt  $v$  im glasigen Zustand 21,1—22,7 Å<sup>3</sup>.

4. Für  $\text{SiO}_2$ - $\text{B}_2\text{O}_3$ -Gläser ist die Gleichung

$$v = 3,8 R + 15,3$$

mit einer maximalen Abweichung von 0,4% gültig.

5. Für Natriumsilikatgläser gilt die ähnliche Gleichung

$$v = 3,8 R + 14,9$$

zwischen  $R = 2,05$ — $3,05$ , mit einem maximalen Fehler von 0,46%.

Für Kaliumsilikatgläser ist die Gleichung

$$v = 12 R - 1,2$$

zwischen  $R = 2,14$ — $2,49$  mit einem maximalen Fehler von 0,7% gültig.

6. Ähnliche Gleichungen habe ich für  $\text{CaO}$ - $\text{SiO}_2$ - und  $\text{SrO}$ - $\text{SiO}_2$ -Gläser gefunden. Auch bei Bleigläsern kann man  $v$  durch eine Gerade approximieren.

7. Wird in Natronsilikatglas  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$  oder  $\text{BaO}$  eingetragen, so wird  $v$  gegenüber dem des reinen Natronsilikatglases mit demselben  $R$  linear mit der Grammionenzahl des zugegebenen Oxyds verringert, bei  $\text{PbO}$  finden wir dagegen eine Vergrößerung.  $\text{ZnO}$  wirkt weniger als  $\text{MgO}$ ;  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  und  $\text{ZrO}_2$  sehr stark. Bei Kalisilikatgläsern übt auch  $\text{PbO}$  eine stark zusammenziehende Wirkung aus, sowie  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$  und  $\text{BaO}$ .

8. Diese Tatsachen kann man auf Grund der Gerüststruktur in der Weise deuten, dass  $v$  desto kleiner wird, je mehr die einzelnen Tetraeder des Gerüsts mit gemeinsamen  $\text{O}^{\equiv}$ -Ionen zusammenhängen; die Vernetzung wird durch  $R$  gemessen. Ist nur von gerüstbildenden Oxyden bzw. ihren gemischten Gläsern die Rede, so ist der Wert von  $v$  durch  $R$  bestimmt. Bei Anwesenheit von gerüstmodifizierenden Kationen (Alkali-, Erdalkali-, Pb-, Zn-, Bi-, Ti- und Zr-Ionen) wird  $v$  proportional mit ihrer Menge verkleinert bzw. vergrößert, wo jedem Ion ein bestimmter Faktor in Natronsilikatgläsern und ein anderer Faktor in Kalisilikatgläsern zukommt. Die Faktoren hängen eng mit dem Ionenradius und mit der Ladung des Ions zusammen.

Heute kann die Auffassung von ZACHARIASEN betreffend der Struktur der Gläser als allgemein angenommen betrachtet werden [1]; sie wurde durch WARREN und Mitarbeiter experimentell bekräftigt [2]. Demzufolge beruht die Struktur der anorganischen Gläser d. h. Silikat-, Beryllat-, Borat-, Aluminat- und Phosphatgläser bzw. der aus solchen bestehenden gemischten Gläser auf einem räumlich unendlichen Gerüst von tetraedrischen  $XO_4$ -Gruppen, wo die einzelnen Tetraeder, die aus der Kristallchemie bekannten  $SiO_4^-$ ,  $BeO_4^-$ ,  $BO_4^-$ ,  $AlO_4^-$  und  $PO_4^-$ -Radikale durch gemeinsame Sauerstoffionen zusammenhängen, aber die Periodizität d. h. das wesentlichste Merkmal der Kristalle fehlt. Die gerüstbildenden Si-, Be-, B-, Al- und P-Atome sind durch halbkovalente Bindungen an die Sauerstoffionen gebunden. Bor kann auch dreieckige  $BO_3$ -Ionen bilden. — In den Hohlräumen des Gerüsts können gerüstmodifizierende Kationen Platz nehmen, also Alkali-, Erdalkali-, Blei- und die seltener vorkommenden Zn-, Bi-, Ti-, Zr-, Sb-, Mn- usw. Ionen. Dadurch kommen die verschiedenen Gläser zustande, obzwar die Oxyde der gerüstbildenden Atome (mit Ausnahme von  $Al_2O_3$ ) selbst und ihre Gemische auch Gläser bilden können. Die gerüstmodifizierenden Ionen bringen weitere O-Ionen in das Gerüst mit, wodurch der Quotient aus Sauerstoffionen und Summe der gerüstbildenden Ionen

$$R = O / (Be + B + Al + Si + P),$$

welcher für das Gerüst sehr charakteristisch ist, geändert wird.\*

Wenn wir diese Auffassung ausführlicher bearbeiten, können wir einen tieferen Einblick in die Struktur der Gläser gewinnen. Es ist offenbar, dass der Wert von  $R$  einen entscheidenden Einfluss ausübt, da er ein Mass der Vernetzung ist.

Auf Grund von zahlreichen Literaturangaben habe ich untersucht, auf welche Weise die verschiedenen Eigenschaften des Glases von den prozentuellen Anteilen der bildenden Oxyde und von  $R$  abhängen.

### I. Die Dichte des Glases

Es fanden sich schon Ende des vorigen Jahrhunderts Bestrebungen, welche die Eigenschaften des Glases mit seiner chemischen Zusammensetzung in Zusammenhang bringen wollten. Die älteren Autoren, wie WINKELMANN und SCHOTT [3], HOVESTADT und EVERETT [4] u. a., sowie zahlreiche neuere Autoren (z. B. [5]), bemühten sich, die Dichte von Gläsern aus der Zusammensetzung mittels der Formel

$$\frac{100}{D} = \frac{x'}{d'} + \frac{x''}{d''} + \dots + \frac{x^{(n)}}{d^{(n)}} \quad (1)$$

\* Die chemischen Symbole bedeuten hier Grammatome.

zu berechnen, wo  $D$  die Dichte des Glases bedeutet,  $x'$ ,  $x''$  . . . die prozentuellen Anteile der einzelnen Oxyde im Glas, und  $d'$ ,  $d''$  . . . die für die einzelnen Oxyde gültigen Konstanten sind. Diese Konstanten sind für dasselbe Oxyd bei den verschiedenen Autoren ziemlich verschieden. Wenn man aber auf Grund der Gleichung (1) mit geeigneten Konstanten die Dichte des Glases und eventuell auch andere physikalische Eigenschaften berechnen könnte, dann wäre das Glas im wesentlichen ein Gemisch der Oxyde. Freilich sind die aus Gleichung (1) berechneten Dichten sogar in einfachen Fällen ungenau, und in komplizierteren Systemen ist der Fehler bedeutend grösser.

Viele andere Tatsachen sprechen auch gegen die primitive Auffassung, welche die Grundlage von Gleichung (1) bildet, so dass sie heute bereits garnicht mehr in Frage kommt.

Neuere Forscher, namentlich HUGGINS und Mitarbeiter [6, 7, 8], weiterhin STEVELS [9, 10, 11] und eine gemeinsame Mitteilung dieser Verfasser [12] geben besser brauchbare Gleichungen, die auch in ziemlich komplizierten Fällen das Volumen  $V$ , welches nach ihrer Definition das Volumen der ein Grammatom Sauerstoff enthaltenden Glasmenge ist, mit einem Fehler von weniger als 2% zu berechnen gestatten. HUGGINS bemüht sich, seine Gleichungen auch theoretisch zu begründen; diese Gleichungen enthalten sehr viele Konstanten und diese sind für verschiedene  $R$ -Werte verschieden. Man kann natürlich mit solchen, viele Konstanten enthaltende Gleichungen eine gute Übereinstimmung erreichen, aber ihr Gebrauch ist sehr mühsam, und die theoretische Deutung ist nicht befriedigend. Die einfachere Gleichung von STEVELS ist nur innerhalb engerer Grenzen gültig; sie gibt das durch ihn definierte  $V$  in den meisten Fällen mit einem Fehler von weniger als 2%.

In meinen eigenen Berechnungen lege ich das auf ein  $O^-$  fallende *absolute Volumen*  $v$  zu Grunde, welches leicht bestimmbar\* und wie schon BRAGG und WEST [13] dargelegt haben, sehr charakteristisch für Silikate ist. In Strukturen, die auf einem dichtestgepackten Sauerstoffionengitter beruhen, ist  $v$  rund  $14,0 \cdot 10^{-24}$  cm<sup>3</sup> oder  $14,0 \text{ \AA}^3$ , in der Tat wird aber dieser Wert nur selten angenähert, z. B. in  $MnO_2$   $13,9 \text{ \AA}^3$ , in  $Al_2O_3$   $14,2 \text{ \AA}^3$ , in  $BeO$   $13,8 \text{ \AA}^3$ , aber in  $MgO$  schon  $18,6 \text{ \AA}^3$  usw. Im Tiefquarz ist  $v$   $18,8 \text{ \AA}^3$ , dagegen im Quarzglas  $22,7 \text{ \AA}^3$ , da das spezifische Volumen eines glasigen Stoffes im allgemeinen grösser ist als das des kristallisierten, d. h. geordneten Stoffes.

Ich habe für mehrere hundert einfache und zusammengesetzte Gläser  $v$  berechnet. Die Ergebnisse für reine Silikatgläser bzw. für auch andere gerüstbildende Ionen enthaltende Silikatgläser werden im folgenden gegeben.

\* Die Berechnung wird wie folgt durchgeführt: Aus der Dichte erhalten wir das Volumen von 100 g Glas; aus der Analyse kann man berechnen, wieviel Mole  $SiO_2$ ,  $Na_2O$  usw. darin enthalten sind. Die Summe ihrer  $O^-$ -Grammionen mit  $6,025 \cdot 10^{23}$  multipliziert ergibt die absolute Zahl der  $O^-$ -Ionen in 100 g Glas und damit  $v$ .

## a) Gerüstbildende Oxyde

Die Dichte von Quarzglas beträgt  $2,203 \text{ g/cm}^3$ , daher ist  $v = 22,70 \text{ \AA}^3$ . — Die Dichte des Bortrioxyd-Glases wird durch den eventuellen geringen Wassergehalt stark beeinflusst; die als zuverlässigst erscheinende Zahl ist  $1,812 \text{ g/cm}^3$  bei  $25^\circ$ , daraus  $v = 21,16 \text{ \AA}^3$ . Aluminiumoxyd kann man in glasigem Zustand nicht erhalten. — Die sog. amorphe, metastabile Modifikation des  $\text{P}_2\text{O}_5$  hat die Dichte  $2,30 \text{ g/cm}^3$ , woraus  $v = 21,34 \text{ \AA}^3$ . Es gibt aber auch  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Glas mit  $v = 21,10 \text{ \AA}^3$ .

Tabelle 1

Volumina  $v$  von gerüstbildenden Oxyden in glasigem bzw. amorphem und kristallisiertem Zustand

Verbindung	Dichte $\text{g/cm}^3$	Volumen $v$ pro $\text{O}^{=}$ -Ion, $\text{\AA}^3$
$\text{SiO}_2$ -Glas.....	2,203	22,70
« $\alpha$ -Quarz.....	2,646	18,85
« $\beta$ -Quarz.....	2,536	19,74
« $\beta$ -Cristobalit.....	2,328	21,48
« $\beta$ -Tridymit.....	2,280	21,88
$\text{B}_2\text{O}_3$ -Glas.....	1,812	21,16
« kristallisiert.....	2,46	18,92
$\text{P}_4\text{O}_{10}$ metastabil, kristallisiert.....	2,30	20,48
« Glas (KORDES [14]).....	2,235	21,10

Durch Zusammenschmelzen von  $\text{SiO}_2$  und  $\text{B}_2\text{O}_3$  kann man Gläser bereiten, deren Dichte und  $v$ -Werte in Tabelle 2 ersichtlich sind.

Tabelle 2

$\text{SiO}_2$ — $\text{B}_2\text{O}_3$  Gläser [15]

$\text{SiO}_2$ %	$\text{B}_2\text{O}_3$ %	Dichte $\text{g/m}^3$	Volum von 100 g	$\text{O}^{=}$ -g-Ionen pro 100 g	R	Vol. $v$ pro $\text{O}^{=}$ -Ion		Diff.
						gem.	ber.	
6,46	93,54	1,860	53,9	4,241	1,519	21,03	21,02	—0,01
9,99	90,01	1,868	53,6	4,202	1,527	21,10	21,15	+0,05
14,81	85,19	1,884	53,0	4,158	1,546	21,17	21,23	+0,06
24,45	75,55	1,913	52,2	4,070	1,591	21,32	21,30	—0,02
38,03	61,97	1,961	51,0	3,931	1,632	21,51	21,45	—0,06
45,51	54,49	1,987	50,4	3,865	1,663	21,64	21,57	—0,07
52,17	47,83	2,003	49,93	3,797	1,693	21,82	21,69	—0,13
57,24	42,76	2,022	49,46	3,792	1,719	21,89	21,78	—0,09

Die Werte der vorletzten Spalte sind mit der Gleichung

$$v = 3,8 R + 15,25 \quad (2)$$

berechnet und stimmen sehr gut mit den gemessenen  $v$  überein, die maximale Differenz ist 0,59%. Man sieht, dass  $v$  mit  $R$  linear geht; auf  $R = 1,50$  extrapoliert ( $B_2O_3$ ) ist  $v = 20,95 \text{ \AA}^3$  (experimentell  $21,16 \text{ \AA}^3$ ) und für  $R = 2,00$  extrapoliert ( $SiO_2$ )  $v = 22,85 \text{ \AA}^3$  statt der gemessenen  $v = 22,70 \text{ \AA}^3$ , der Fehler ist also hier auch weniger als 1,0% bzw. 0,7%.

Für  $Al_2O_3-SiO_2$  Gläser gibt es nur eine Bestimmung: das spezifische Gewicht des glasigen Mullits,  $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ , beträgt  $2,54 \text{ g/cm}^3$  [16] also  $v = 21,42 \text{ \AA}^3$ . Da hier  $R = 1,625$  ist, stimmt der mit Gleichung (2) berechnete Wert  $v = 21,43$  vorzüglich mit dem Experiment überein.

#### b) Alkalisilikatgläser

Von den durch Zusammenschmelzen von Kieselsäure und Alkalioxyde bzw. Karbonate darstellbaren Gläsern sind nur die Natron- und Kalisilikatgläser genauer bekannt, die grosse industrielle Bedeutung besitzen.

Für reine Lithiumsilikatgläser ist nur eine Angabe vorhanden: die Dichte des glasigen  $Li_2SiO_3$  beträgt  $2,330 \text{ g/cm}^3$  [16a]; bei  $R = 3,00$  ist also  $v = 21,36 \text{ \AA}^3$ .

*Natriumsilikatgläser.* In Tabelle 3 sieht man die Volumina  $v$  pro  $O^-$ -ion von verschiedenen Natriumsilikatgläsern zusammen mit den  $R$ -Werten, auf Grund von Bestimmungen von verschiedenen Autoren.

Man sieht, dass  $v$  mit  $R$  linear wächst und zwar nach der Gleichung

$$v = 3,8 R + 14,9, \quad (3)$$

welche fast identisch mit Gleichung (2) ist, nur im Wert der additiven Konstante besteht eine geringe Abweichung. Die maximale Differenz zwischen experimentellen und durch Gl. (3) berechneten Werten beträgt 0,46%, zwischen  $R = 2,051-3,053$ .

*Kaliumsilikatgläser.* Auch bei diesen Gläsern finden wir einen linearen Zusammenhang zwischen  $v$  und  $R$  und zwar in dem ganzen untersuchten Gebiet von  $R = 2,14-2,49$  ist die Gleichung

$$v = 12 R - 1,2 \quad (4)$$

gültig; die Abweichungen machen auch hier nur wenige Zehntelprozent aus (maximal 0,35%).

**Tabelle 3**  
Na<sub>2</sub>O—SiO<sub>2</sub>-Gläser [17, 17a, 18]

SiO <sub>2</sub> %	Na <sub>2</sub> O %	Dichte g/cm <sup>3</sup>	Volumen von 100 g Glas cm <sup>3</sup>	O <sup>=</sup> -Gramm- ionen pro 100 g	R	Vol. v pro O <sup>=</sup> -Ion		Diff.
						gem.	ber.	
95,00	5,00	2,240	44,6	3,241	2,051	22,85	22,70	—0,15
91,60	8,40	2,268	44,0	3,185	2,089	22,99	22,84	—0,15
88,17	11,83	2,297	43,5	3,129	2,130	23,12	23,00	—0,12
85,04	14,86	2,330	42,9	3,070	2,170	23,20	23,15	—0,05
82,34	17,66	2,356	42,5	3,025	2,208	23,28	23,29	+0,01
79,93	20,07	2,380	42,0	2,984	2,244	23,37	23,43	+0,06
77,30	22,70	2,402	41,6	2,939	2,285	23,52	23,59	+0,07
74,65	25,35	2,423	41,3	2,894	2,328	23,69	23,75	+0,06
73,59	26,41	2,429	41,2	2,877	2,348	23,76	23,84	+0,08
72,80	27,20	2,440	41,0	2,863	2,363	23,77	23,88	+0,11
70,27	29,73	2,456	40,8	2,820	2,411	23,98	24,07	+0,09
67,11	32,89	2,478	40,5	2,768	2,475	24,22	24,31	+0,09
64,34	35,66	2,494	40,1	2,700	2,537	24,50	24,54	+0,04
60,71	39,29	2,515	39,8	2,655	2,628	24,87	24,89	+0,02
55,42	44,58	2,542	39,3	2,563	2,780	25,48	25,47	—0,01
51,15	48,85	2,557	39,2	2,490	2,926	26,07	26,03	—0,04
50,09	49,91	2,560	39,1	2,475	2,966	26,23	26,18	—0,05
47,94	52,06	2,575	38,8	2,437	3,053	26,45	26,50	+0,05

**Tabelle 4**  
K<sub>2</sub>O—SiO<sub>2</sub>-Gläser [19]

SiO <sub>2</sub> %	K <sub>2</sub> O %	Dichte g/cm <sup>3</sup>	Volumen von 100 g Glas cm <sup>3</sup>	O <sup>=</sup> -Gramm- ionen pro 100 g	R	Vol. v pro O <sup>=</sup> -Ion		Diff.
						gem.	ber.	
82,5	17,5	2,322	43,07	2,926	2,135	24,37	24,42	+0,05
75,2	24,8	2,375	42,11	2,763	2,210	25,28	25,32	+0,04
73,7	26,3	2,389	41,86	2,727	2,228	25,45	25,54	+0,09
71,7	28,3	2,399	41,68	2,696	2,252	25,74	25,82	+0,08
70,9	29,1	2,396	41,74	2,665	2,262	25,96	25,94	—0,02
67,9	32,1	2,423	41,27	2,597	2,302	26,34	26,42	+0,08
65,9	34,1	2,426	41,22	2,552	2,330	26,77	26,76	—0,01
56,7	43,3	2,467	40,54	2,344	2,488	28,69	28,65	—0,03

c) *Erdalkalisilikatgläser*

Vom System BeO—SiO<sub>2</sub> wissen wir nur soviel, dass Quarzglas etwa 5% BeO auflösen und in fester Lösung enthalten kann.

Über die Dichte von Magnesiumoxyd-Siliciumdioxidgeäser gibt es wenig Angaben, da diese sehr leicht kristallisieren, nur von Schmelzen mit 60–69%  $\text{SiO}_2$  schreiben BOWEN und POSNJAK [20], dass sie in geeigneter Weise abgekühlt Gläser ergeben, deren Dichte sie aber nicht bestimmen. Nach LARSEN [21] ist die Dichte von  $\text{MgSiO}_3$ -Glas  $2,758 \text{ g/cm}^3$  daraus folgt  $v = 20,22 \text{ \AA}^3$ ,  $R = 3,00$ . Etwas mehr Angaben besitzen wir über  $\text{CaO-SiO}_3$ -Gläser (Tabelle 5).

**Tabelle 5**  
CaO—SiO<sub>2</sub>-Gläser [17]

SiO <sub>2</sub> %	CaO %	Dichte g/cm <sup>3</sup>	Volumen von 100 g Glas cm <sup>3</sup>	O <sup>=</sup> -Gramm- ionen pro 100 g	R	Vol. v pro O <sup>=</sup> -Ion		Diff.
						gem.	ber.	
62,50	37,50	2,746	36,4	2,752	2,643	21,85	21,89	+0,04
57,11	42,89	2,835	35,3	2,667	2,805	21,96	22,04	+0,08
51,74	48,26	2,898	34,5	2,586	3,000	22,18	22,23	+0,05
48,80	51,20	2,915	34,3	2,541	3,124	22,44	22,35	—0,09
44,17	55,83	2,953	33,9	2,469	3,354	22,80	22,75	—0,05

Die  $v$ -Werte kann man durch die Gleichung

$$v = 0,96 R + 19,35 \quad (5)$$

befriedigend wiedergeben, die maximale Differenz beträgt 0,40%, im Bereich von  $R = 2,643-3,354$ .

Für Strontium- und Bariumsilikatgläser gibt es leider nur einzelne Bestimmungen, die in Tabelle 6 zu sehen sind.

**Tabelle 6**  
SrO—SiO<sub>2</sub>- und BaO—SiO<sub>2</sub>-Gläser [22]

SiO <sub>2</sub> %	SrO %	Dichte g/cm <sup>3</sup>	Volumen von 100 g Glas cm <sup>3</sup>	O <sup>=</sup> -Gramm- ionen pro 100 g	R	Vol v pro O <sup>=</sup> -Ion		Diff.
						gem.	ber.	
53,8	46,2	3,201	31,2	2,240	2,50	23,1	23,1	±0
36,8	63,2	3,537	28,0	1,836	3,00	25,3	25,3	±0
50,0	BaO% 50,0	3,441	29,0	1,994	2,39	24,2	—	—

Bei Strontiumgläsern erhalten wir mit der Gleichung

$$v = 4,4 R + 12,1 \quad (6)$$

natürlich völlige Übereinstimmung, da nur zwei Werte vorhanden sind. Es ist anzunehmen, dass Barium das Netzwerk stärker ausdehnt als Strontium, doch können wir mangels genügender Daten keine Gleichung aufstellen.

d) *Bleigläser*

In der Praxis kommen diese auch vor, obzwar man meistens alkalihaltige Bleigläser verwendet. Durch Blei wird das Netzwerk stark ausgedehnt, wie dies aus Tabelle 7 ersichtlich ist.

**Tabelle 7**  
PbO—SiO<sub>2</sub>-Gläser [23]

SiO <sub>2</sub> %	PbO %	Dichte g/cm <sup>3</sup>	Volumen von 100 g Glas cm <sup>3</sup>	O <sup>=</sup> -Gramm- ionen pro 100 g	R	Vol. <i>v</i> pro O <sup>=</sup> -Ion		Diff.
						gem.	ber.	
8,2	91,8	8,06	12,41	0,684	5,022	30,12	—	—
8,6	91,4	8,12	12,32	0,696	4,860	29,40	—	—
13,0	87,0	7,005	14,28	0,822	3,806	28,85	28,70	—0,15
16,0	84,0	6,94	14,41	0,908	3,414	26,34	—	—
17,8	82,2	6,45	15,50	0,960	3,243	26,82	26,84	—0,02
20,4	79,6	6,14	16,29	1,035	3,053	26,11	26,20	+0,09
24,1	75,9	5,74	17,42	1,142	2,848	25,32	25,53	+0,21
27,6	72,4	5,28	18,94	1,242	2,706	25,32	25,06	—0,26
29,0	71,0	5,20	19,23	1,284	2,658	24,84	24,90	+0,06
32,3	67,7	4,87	20,53	1,377	2,564	24,73	24,58	—0,15
33,8	66,2	4,74	21,10	1,421	2,538	24,64	24,50	—0,14

Das Volumen ändert sich bei Bleigläsern sehr stark und man kann seinen Verlauf durch eine Gerade approximieren. Zwischen  $R = 2,538 - 3,806$  gilt die Gleichung

$$v = 3,31 R + 16,1 . \quad (7)$$

Über  $R = 3,806$  kann man schon keine Gleichung angeben ; bei  $R = 4,00$  sind alle SiO<sub>4</sub>-Tetraeder selbstständig, es besteht kein Netzwerk mehr, obgleich die Substanz glasig ist.

Die maximale Differenz beträgt 1,0%. Nur der Wert für  $R = 3,40$  fällt ganz aus der Reihe heraus, was gewiss einem Messfehler oder Druckfehler für die Dichte zuzuschreiben ist (die Abnahme der Dichte für eine Abnahme von 3% des PbO-Gehaltes ist viel zu klein gegen die Abnahme der Dichte für die folgende Probe,  $R = 3,24$  die nur 1,8% weniger PbO enthält).

Wegen des grossen Ionenradius des Pb<sup>2+</sup>-Ions sollte man eine viel grössere Ausdehnung erwarten, doch steht dem die doppelte positive Ladung entgegen ; die Achtzehnerschale muss auch einen Einfluss haben.

Andere Silikatgläser aus zwei Komponenten sind auf ihre Dichte nicht untersucht.

## e) Silikatgläser aus drei Komponenten

Ausgehend von den Gleichungen der zweikomponentigen Silikatgläser ist es gelungen, die Gleichungen für  $v$  der dreikomponentigen Silikatgläser zu finden. Wir können zwei Fälle unterscheiden; im ersten ist das dritte Oxyd gerüstbildend, im zweiten gerüstmodifizierend.

## 1. Alkalisilikatgläser mit zwei gerüstbildenden Oxyden

Wird zu einem Alkalisilikatglas ein gerüstmodifizierendes Oxyd zugegeben, so finden wir, dass für die Volumina  $v$  pro  $O^-$ -Ion solcher Gläser dieselben Gleichungen ihre Gültigkeit behalten, die für die entsprechenden zweikomponentigen Alkalisilikatgläser aufgestellt wurden;  $v$  wird also eindeutig durch die Änderung von  $R$  bestimmt. Es ist also unnötig, eine dritte Konstante einzuführen. Die additive Konstante erleidet eine geringe Modifizierung.

Tritt zum Glas  $Na_2O-SiO_2$  noch  $Al_2O_3$  hinzu, so entstehen die Gläser der Tabelle 8. Für diese gilt die Gleichung

$$v = 3,8 R + 15,1, \quad (8)$$

Tabelle 8  
 $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$ -Gläser [24, 25]

SiO <sub>2</sub> %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	Na <sub>2</sub> O %	Na <sub>2</sub> O Mole	Dichte g/cm <sup>3</sup>	Volumen von 100 g Glas cm <sup>3</sup>	O <sup>-</sup> -Grammionen pro 100 g	R	Vol. v pro O <sup>-</sup> -Ion		Diff.
								gem.	ber.	
50,32	2,86	46,82	0,755	2,560	39,06	2,513	2,81	25,79	25,78	-0,01
50,57	7,00	42,43	0,687	2,549	39,23	2,573	2,63	25,31	25,10	-0,21
50,89	9,57	39,54	0,638	2,541	39,35	2,614	2,52	24,95	24,67	-0,28
55,25	9,83	34,92	0,563	2,518	39,71	2,689	2,42	24,51	24,28	-0,23
55,86	4,83	39,23	0,633	2,530	39,53	2,634	2,57	24,91	24,85	-0,06
60,78	1,09	38,13	0,615	2,517	39,73	2,670	2,58	24,69	24,94	+0,26
60,88	9,59	29,53	0,476	2,489	40,18	2,784	2,33	23,92	23,95	+0,03
65,10	9,96	24,94	0,402	2,461	40,63	2,862	2,24	23,57	23,60	+0,03
71,08	9,32	19,60	0,316	2,421	41,31	2,955	2,16	23,21	23,33	+0,12
75,21	5,12	19,67	0,317	2,402	41,63	2,969	2,20	23,27	23,44	+0,17
68,8	19,4	11,8	0,190	2,373	42,2	3,056	2,00	22,84	22,70	-0,14
74,30	2,79	22,76	0,367	2,429	41,1	2,924	2,26	23,35	23,59	+0,24
73,30	4,27	22,22	0,358	2,425	41,2	2,924	2,24	23,4	23,52	+0,12
72,05	6,97	20,74	0,335	2,418	41,4	2,978	2,14	23,1	23,23	+0,13
72,19	9,04	18,87	0,304	2,410	41,5	2,974	2,15	23,2	23,27	+0,02
71,56	12,79	15,49	0,250	2,401	41,6	3,005	2,08	23,0	23,00	±0

die nur im Wert der additiven Konstante von der Gleichung (3) geringfügig abweicht. In dem untersuchten, breiten Gebiet zwischen  $R = 2,00 - 2,81$  beträgt der maximale Fehler 1,1%.

Wird zu Natriumsilikat als dritte Komponente Bortrioxyd hinzugegeben, so kann man  $v$  wiederum mit Gleichung (3) berechnen, aber hier muss schon die vorhandene Menge des Natriumoxyds berücksichtigt werden. Wird die Zahl der  $g$ -Ionen Na in 100 g Glas mit  $Na^*$  bezeichnet, so erhalten wir  $v$  aus der Gleichung

$$v = 3,8 R - 2Na^* + 14,65 \quad (9)$$

im Bereich  $R = 1,838 - 2,120$  mit einer maximalen Abweichung von 1,7%. Bei höheren  $R$ -Werten gilt diese Gleichung nicht mehr.

**Tabelle 9**  
Na<sub>2</sub>O—B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub>-Gläser [26]

SiO <sub>2</sub> %	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	Na <sub>2</sub> O%	Na <sub>2</sub> O Mole	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	Dichte g/cm <sup>3</sup>	Vol. von 100 g Glas cm <sup>3</sup>	O <sup>=</sup> -Grammion pro 100 g	R	Vol. v pro O <sup>=</sup> -Ion Å <sup>3</sup>		Diff.
									gem.	ber.	
74,22	4,46	19,92	0,322	1,07	2,429	41,17	3,017	2,178	22,65	—	—
71,56	8,28	18,86	0,304	1,08	2,471	40,47	3,076	2,120	21,84	21,50	—0,34
68,39	11,29	19,04	0,308	1,10	2,492	40,13	3,102	2,090	21,47	21,37	—0,10
64,72	14,45	20,09	0,325	0,78	2,506	39,90	3,126	2,072	21,19	21,23	+0,04
61,28	18,84	19,04	0,308	0,82	2,513	39,79	3,184	2,018	20,75	21,09	+0,34
50,04	28,83	20,44	0,331	0,83	2,489	40,18	3,262	1,945	20,45	20,72	+0,27
35,22	39,99	23,87	0,385	0,91	2,453	40,77	3,312	1,886	20,44	20,28	—0,16
32,23	43,70	23,30	0,376	0,91	2,426	41,22	3,362	1,855	20,35	20,20	—0,15
70,75	18,71	9,89	0,159	0,89	2,345	42,64	3,348	1,932	21,14	21,35	+0,21
74,91	12,45	11,36	0,184	0,94	2,417	41,37	3,241	1,997	21,18	21,52	+0,34
67,18	21,81	10,26	0,166	0,95	2,321	43,08	3,367	1,911	21,23	21,26	+0,03
61,94	25,82	11,33	0,183	0,95	2,286	43,74	3,385	1,890	21,45	21,09	—0,36
57,87	31,26	9,64	0,156	1,06	2,267	44,11	3,458	1,838	21,18	21,02	—0,16

(Die Dichte des ersten Glases ist offenbar fehlerhaft, da bei nahezu gleichem Na<sub>2</sub>O-Gehalt die Dichte des Glases mit grösserem SiO<sub>2</sub>- und kleinerem B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt grösser sein sollte, und nicht von der Grösse, die in der Tabelle angegeben ist.)

Es gibt auch Bestimmungen für BeO-haltige Alkalisilikatgläser. Das Berylliumion kommt wegen seiner Kleinheit immer in tetraedrischen Koordination vor, daher gehört es zu den gerüstbildenden Ionen. Das wird auch durch die Daten der Tabelle 10 bestätigt:  $v$  wächst auch in diesen Gläsern linear mit  $R$ , wenn man  $R$  entsprechend kalkuliert (also  $R = O/(Si + Be)$  berechnet).

Die Gleichung (3) wird nur im Wert der additiven Konstante ein wenig modifiziert:

$$v = 3,8 R + 14,6. \quad (10)$$

Die Gläser der Tabelle 10 stammen aus zwei verschiedenen Reihen. Für beide ist obige Gleichung gültig; in der ersten Reihe ist die maximale Abwei-

**Tabelle 10**  
Na<sub>2</sub>O—BeO—SiO<sub>2</sub>-Gläser [27, 28]

SiO <sub>2</sub> Mole	Na <sub>2</sub> O Mole	BeO Mole	Dichte g/cm <sup>3</sup>	V cm <sup>3</sup>	O <sup>=</sup> - Gramm- ionen pro V	R	Vol. v pro O <sup>=</sup> -Ion		Diff.
							gem.	ber.	
4,25	1,00	0,50	2,417	137,0	10,00	2,10	22,73	22,58	—0,15
4,25	1,00	0,75	2,432	138,0	10,25	2,05	22,35	22,38	+0,03
4,25	1,00	1,00	2,444	139,9	10,50	2,00	22,11	22,20	+0,09
4,25	1,00	1,25	2,456	141,8	10,75	1,955	21,88	22,03	+0,15
4,00	1,00	0,50	2,427	128,8	9,50	2,11	22,50	22,62	+0,12
4,00	1,00	0,75	2,440	131,6	9,75	2,05	22,40	22,40	±0
4,00	1,00	1,00	2,450	133,4	10,00	2,00	22,14	22,20	+0,06
4,00	1,00	1,25	2,461	135,3	10,25	1,95	21,91	22,01	+0,10
3,75	1,00	0,50	2,438	122,9	9,00	2,12	22,65	22,65	±0
3,75	1,00	0,75	2,455	124,6	9,25	2,06	22,31	22,41	+0,10
3,75	1,00	1,00	2,467	126,5	9,50	2,00	22,10	22,20	+0,10
3,75	1,00	1,25	2,478	128,3	9,75	1,95	21,84	22,01	+0,17
3,50	1,00	0,50	2,449	116,2	8,50	2,125	22,68	22,68	±0
3,50	1,00	0,75	2,464	118,1	8,75	2,06	22,40	22,42	+0,02
3,50	1,00	1,00	2,479	119,8	9,00	2,00	22,10	22,20	+0,10
3,50	1,00	1,25	2,488	121,8	9,25	1,95	21,84	22,01	+0,17

SiO <sub>2</sub> %	Na <sub>2</sub> O%	BeO%	Dichte g/cm <sup>3</sup>	Volumen von 100 g Glas cm <sup>3</sup>	O <sup>=</sup> - Gramm- ionen pro 100 g	R	Vol. v pro O <sup>=</sup> -Ion		Diff.
							gem.	ber.	
70,08	24,18	4,78	2,462	40,62	2,935	2,14	22,98	22,73	—0,25
67,00	23,12	8,96	2,485	40,24	2,982	2,00	22,39	22,20	—0,19
64,21	22,16	12,75	2,505	39,92	3,024	1,90	21,91	21,82	—0,09
61,38	21,18	16,61	2,520	39,68	3,068	1,808	21,47	21,46	—0,01
58,89	20,32	19,99	2,531	39,51	3,107	1,734	21,11	21,18	+0,07
56,90	19,64	22,69	2,541	39,35	3,137	1,680	20,82	20,98	+0,16
54,59	18,84	25,83	2,542	39,34	3,171	1,624	20,59	20,67	+0,08
52,81	18,22	28,25	2,550	39,22	3,199	1,583	20,35	20,61	+0,26
50,82	17,54	30,95	2,548	39,25	3,229	1,542	20,18	20,45	+0,27

V ist das Volumen der Molensumme SiO<sub>2</sub> + Na<sub>2</sub>O + BeO.

chung 0,77%, in der zweiten 1,3%, offensichtlich durch geringe systematische Fehler der verschiedenen Autoren.

In der Gläsern der zweiten Reihe ist auch 0,5—0,7%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  vorhanden, das bei der Berechnung der  $\text{O}^-$ -Grammionenzahl bzw. von  $R$  in Betracht gezogen wurde.

Das Volum  $v$  von  $\text{BeO}$ -haltigen Kaliumsilikatgläsern kann man auch durch eine lineare Gleichung berechnen, die aber nicht aus der Gleichung (4) der Kaliumsilikatgläser folgt. Offenbar wird das grosse Volumen der Kaliumsilikatgläser durch das kleine, doppelt geladene  $\text{Be}^{2+}$ -Ion stärker zusammengezogen, und wir finden für  $v$  die Gleichung

$$v = 5R + 14,8, \quad (11)$$

wobei der maximale Fehler 1,45% beträgt. Hier hat aber auch das Verhältnis  $\text{BeO}/\text{SiO}_2$  einen geringen Einfluss. In Tabelle 11 ist die Zusammensetzung in Molen angegeben,  $V$  bedeutet hier also das Volumen der Molensumme  $\text{SiO}_2 + \text{K}_2\text{O} + \text{BeO}$ .

Tabelle 11  
 $\text{K}_2\text{O}-\text{BeO}-\text{SiO}_2$ -Gläser [29]

SiO <sub>2</sub> Mole	K <sub>2</sub> O Mole	BeO Mole	Dichte g/cm <sup>3</sup>	V cm <sup>3</sup>	O <sup>=</sup> - Gramm- ionen	R	Vol. v pro O <sup>=</sup> -Ion		Diff.
							gem.	ber.	
3,00	1,00	1,25	2,483	122,9	8,25	1,941	24,78	24,50	—0,28
3,00	1,00	1,50	2,477	125,6	8,50	1,890	24,52	24,25	—0,27
3,00	1,00	1,75	2,473	128,1	8,75	1,842	24,30	24,02	—0,28
3,25	1,00	1,25	2,476	129,1	8,75	1,945	24,54	24,54	±0
3,25	1,00	1,50	2,472	131,8	9,00	1,894	24,32	24,34	+0,02
3,25	1,00	1,75	2,467	134,3	9,25	1,850	24,10	24,04	—0,06
3,50	1,00	1,25	2,468	135,7	9,25	1,95	24,37	24,55	+0,18
3,50	1,00	1,50	2,463	138,5	9,50	1,90	24,21	24,30	+0,09
3,50	1,00	1,75	2,458	141,2	9,75	1,86	24,05	24,10	+0,05
3,75	1,00	1,25	2,464	141,9	9,75	1,95	24,20	24,55	+0,35
3,75	1,00	1,50	2,459	144,8	10,00	1,905	24,01	24,32	+0,31
3,75	1,00	1,75	2,455	147,2	10,25	1,86	23,82	24,10	+0,28

## 2. Dreikomponentige Gläser mit gerüstmodifizierendem Oxyd

Wir besitzen leider keine Daten über Natronsilikatgläser, die auch andere einwertige Oxyde enthalten.

Wird in Natriumsilikatgläsern ein Erdalkalioxyd eingetragen, so zieht dies das Volumen gegenüber dem des reinen Natriumsilikatglases mit gleichem

$R$  zusammen, und zwar proportional mit den vorhandenen Molen des Erdalkali-oxyds. Für Magnesiumnatriumsilikatgläser werden die folgenden Werte erhalten (Tabelle 12).

**Tabelle 12**  
 $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$ -Gläser [30]

SiO <sub>2</sub> %	Na <sub>2</sub> O%	MgO%	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	Dichte g/cm <sup>3</sup>	Volumen von 100 g Glas cm <sup>3</sup>	O <sup>2-</sup> - Gr-ionen pro 100 g	$R$	Vol. $v$ pro O <sup>2-</sup> -Ion		Diff.
								gem.	ber.	
74,07	24,23	1,10	0,37	2,432	41,12	2,893	2,335	23,57	23,56	-0,01
75,0	22,12	2,49	0,26	2,427	41,21	2,924	2,331	23,33	23,36	+0,03
75,19	19,83	4,20	0,52	2,421	41,30	2,941	2,331	23,20	23,15	-0,05
77,09	16,05	6,10	0,68	2,410	41,50	2,997	2,310	22,76	23,83	+0,07
76,86	14,55	7,46	0,93	2,403	41,62	2,999	2,317	22,75	23,69	-0,06
78,28	11,76	9,30	0,91	2,395	41,76	3,054	2,312	22,34	23,44	+0,10

Die Gläser enthielten auch geringe Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mengen, die bei der Berechnung in Betracht gezogen wurden.

Wenden wir für diese Daten die Gleichung

$$v = 3,8 R - 5\text{Mg}^* + 14,8 \quad (12)$$

an, wo Mg\* die Zahl der Mg-g-Ionen in 100 g Glas bedeutet, so ist die maximale Abweichung nur 0,4%. Allerdings bewegt sich  $R$  bei den zur Verfügung stehenden Bestimmungen nur zwischen 2,310—2,335.

Ganz ähnliche Ergebnisse erhalten wir bei den Natronkalkgläsern (Tabelle 13).

Auch für diese Gläser ist Gleichung (3) mit entsprechender Modifizierung für die zusammenziehende Wirkung des Ca<sup>2+</sup>-Ions gültig:

$$v = 3,8 R - 5\text{Ca}^* + 14,9, \quad (13)$$

wo Ca\* die Zahl der g-Ionen in 100 g Glas ist. Sogar die additive Konstante stimmt mit der Gleichung (3) überein. Im sehr breiten Bereich von  $R = 2,11-3,203$  ist der maximale Fehler 0,9%.

Strontiumhaltige Natrongläser wurden auch dargestellt (Tabelle 13a).

Diese Werte können mit der Gleichung\*

$$v = 3,8 R - 3\text{Sr}^* + 14,9 \quad (14)$$

\* Sr\* bedeutet die Grammatomzahl des Sr in 100 g Glas.

**Tabelle 13**  
**Na<sub>2</sub>O—CaO—SiO<sub>2</sub>-Gläser [17]**

SiO <sub>2</sub> %	Na <sub>2</sub> O%	CaO%	CaO Mole	Dichte g/cm <sup>3</sup>	Volumen von 100 g Glas cm <sup>3</sup>	O <sup>=</sup> -Gr-ionen pro 100 g	R	Vol. v pro O <sup>=</sup> -Ion		Diff.
								gem.	ber.	
90,00	6,00	4,00	0,071	2,311	43,27	3,168	2,114	22,65	22,58	-0,07
86,00	8,00	6,00	0,107	2,355	42,46	3,096	2,165	22,75	22,60	-0,15
86,10	10,89	3,01	0,054	2,345	42,65	3,093	2,111	22,88	22,76	-0,12
81,80	6,55	11,65	0,208	2,421	41,30	3,038	2,230	22,56	22,55	-0,01
78,0	12,0	10,0	0,178	2,455	40,73	2,971	2,290	22,75	22,72	-0,03
75,21	17,25	7,54	0,135	2,475	40,40	2,927	2,336	22,91	22,97	+0,06
74,15	20,73	5,12	0,091	2,469	40,50	2,897	2,344	23,20	23,37	+0,17
70,66	24,02	5,32	0,095	2,495	40,07	2,839	2,413	23,43	23,60	+0,17
70,70	9,11	20,19	0,361	2,585	38,76	2,866	2,441	22,44	22,38	-0,06
66,48	23,45	10,07	0,180	2,547	39,26	2,769	2,506	23,53	23,53	±0
66,78	5,98	27,24	0,489	2,654	37,68	2,812	2,527	22,24	22,06	-0,18
61,36	28,60	10,04	0,179	2,575	38,83	2,697	2,639	23,90	24,03	+0,13
61,12	10,42	28,46	0,508	2,702	37,01	2,717	2,670	22,60	22,51	-0,09
55,31	9,97	34,72	0,620	2,773	36,06	2,627	2,845	22,84	22,62	-0,22
55,26	33,87	10,87	0,195	2,610	38,32	2,597	2,823	24,48	24,66	+0,18
53,52	4,44	42,04	0,750	2,838	35,24	2,605	2,920	22,45	22,25	-0,20
52,57	39,91	7,52	0,134	2,601	38,44	2,546	2,911	25,06	25,29	+0,23
51,35	18,00	30,65	0,547	2,761	36,22	2,553	2,989	23,54	23,52	-0,02
46,86	7,98	45,16	0,806	2,863	34,92	2,498	3,203	23,20	23,05	-0,15
46,23	36,50	17,27	0,308	2,681	37,30	2,453	3,186	25,23	25,47	+0,24

**Tabelle 13a\***  
**Na<sub>2</sub>O—SrO—SiO<sub>2</sub>-Gläser [31]**

SiO <sub>2</sub> %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	Na <sub>2</sub> O%	SrO%	SrO Mole	Dichte g/cm <sup>3</sup>	Volumen von 100 g Glas cm <sup>3</sup>	O <sup>=</sup> -Gramm-ionen pro 100 g	R	Vol. v pro O <sup>=</sup> -Ion		Diff.
									gem.	ber.	
74,1	0,3	17,3	7,9	0,076	2,511	39,82	2,837	2,290	23,29	23,38	+0,09
70,7	0,1	17,0	11,9	0,115	2,587	38,65	2,751	2,239	23,32	23,44	+0,12
66,6	0,2	17,3	15,6	0,151	2,669	37,46	2,661	2,400	23,76	23,58	-0,18
76,0	0,2	15,4	8,1	0,078	2,496	40,06	2,869	2,258	23,17	23,24	+0,07
71,9	0,1	15,7	12,2	0,118	2,578	38,88	2,770	2,310	23,29	23,33	+0,04
68,0	0,1	15,8	16,0	0,154	2,659	37,61	2,683	2,364	23,27	23,43	+0,16
77,7	0,2	13,8	8,2	0,079	2,475	40,40	2,898	2,232	23,12	23,14	+0,02
73,5	0,3	13,9	12,0	0,116	2,557	39,11	2,799	2,257	23,19	23,13	-0,06
69,5	0,2	14,0	16,0	0,154	2,639	37,87	2,704	2,325	23,24	23,28	+0,04

\* Das vorhandene SO<sub>3</sub> (0,1—0,2%) ist eingerechnet.

befriedigend berechnet werden ; der maximale Fehler beträgt 0,76% im Bereich von  $R = 2,232-2,400$ .

Für Natrongläser mit BaO-Gehalt erhalten wir Tabelle 14.

Tabelle 14  
Na<sub>2</sub>O—BaO—SiO<sub>2</sub>-Gläser [32]

SiO <sub>2</sub> %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	Na <sub>2</sub> O%	BaO%	BaO Mole	Dichte g/cm <sup>3</sup>	Volumen von 100 g Glas, cm <sup>3</sup>	O <sup>2-</sup> -Grammionen pro 100 g	R	Vol. v pro O <sup>2-</sup> -Ion		Diff.
									gem.	ber.	
72,86	0,71	23,30	3,03	0,020	2,480	40,32	2,841	2,316	23,55	23,70	+0,15
71,46	0,68	21,95	5,98	0,039	2,518	39,71	2,792	2,322	23,61	23,70	+0,09
70,83	0,61	20,11	8,59	0,056	2,570	38,91	2,756	2,314	23,44	23,67	+0,23
68,72	0,57	19,49	11,07	0,072	2,606	38,37	2,692	2,328	23,66	23,71	+0,05
68,33	0,43	17,39	14,16	0,092	2,654	37,68	2,659	2,322	23,52	23,68	+0,16
66,33	0,58	15,89	17,28	0,113	2,715	36,83	2,589	2,320	23,61	23,66	+0,05
64,94	0,95	14,98	19,38	0,126	2,762	36,21	2,557	2,326	23,50	23,68	+0,18
62,67	1,29	11,72	24,25	0,158	2,858	34,99	2,470	2,310	23,51	23,60	+0,09
63,18	1,92	12,52	22,37	0,146	2,813	35,55	2,507	2,301	23,54	23,58	+0,04
59,97	2,47	11,20	26,15	0,170	2,884	34,67	2,419	2,311	23,79	23,60	-0,19

Das vorhandene Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wurde in Betracht gezogen.

Man sieht, dass Barium das Volumen  $v$  kaum modifiziert. Wir erhalten gute Übereinstimmung mit

$$v = 3,8 R - 0,5 Ba^* + 14,9, \quad (15)$$

wobei Ba\* die Zahl der BaO-Mole in 100 g Glas bedeutet. Die maximale Abweichung macht im Bereich von  $R = 2,301-2,328$  — wofür wir Bestimmungen haben — 0,8% aus.

Bleioxyd modifiziert das Volumen  $v$  ebenfalls, hier wird aber  $v$  etwas ausgedehnt, wie aus Tabelle 15 bzw. Gleichung (16) zu ersehen ist :

$$v = 3,8 R + 0,5 Pb^* + 14,9. \quad (16)$$

(Pb\* ist die Grammionenzahl des Pb in 100 g Glas).

In den ersten 8 Gläsern ist noch 0,40—0,56% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vorhanden, das in Betracht gezogen wurde.

Für  $R = 2,265-2,549$  ist die maximale Abweichung 1,1%, für grössere Werte von  $R$  bekommen wir mit dieser Gleichung keine guten Ergebnisse mehr.

Die experimentellen Daten für Zinkoxyd enthaltende Natriumsilikatgläser finden sich in Tabelle 16. Die aus ihnen berechneten  $v$ -Werte weichen von denen

**Tabelle 15**  
 $\text{Na}_2\text{O}-\text{PbO}-\text{SiO}_2$ -Gläser [33, 34]

$\text{SiO}_2\%$	$\text{Na}_2\text{O}\%$	$\text{PbO}\%$	$\text{PbO}$ Mole	Dichte $\text{g}/\text{cm}^3$	Volumen von 100 g Glas, $\text{cm}^3$	$\text{O}^{2-}$ -Gr. ionen pro 100 g	R	Vol. v pro $\text{O}^{2-}$ -Ion		Diff.
								gem.	ber.	
72,86	22,62	3,75	0,017	2,505	39,92	2,815	2,304	23,48	23,67	+0,19
70,97	20,49	7,89	0,035	2,584	38,70	2,743	2,304	23,42	23,68	+0,26
67,78	18,65	12,56	0,056	2,636	37,94	2,626	2,308	23,97	23,70	-0,27
65,84	17,73	15,70	0,070	2,725	36,70	2,564	2,318	23,79	23,75	-0,04
64,55	15,55	19,11	0,086	2,811	35,57	2,499	2,305	23,64	23,70	+0,06
62,44	15,35	22,31	0,100	2,885	34,66	2,442	2,328	23,59	23,80	+0,21
60,88	14,00	24,46	0,110	2,927	34,16	2,380	2,327	23,89	23,81	-0,08
59,34	12,31	27,77	0,124	2,996	33,38	2,313	2,320	24,00	23,78	-0,22
70,0	25,0	5,0	0,022	2,531	39,50	2,755	2,365	23,86	23,90	+0,04
70,0	20,0	10,0	0,045	2,610	38,30	2,697	2,316	23,56	23,72	+0,16
70,0	15,0	15,0	0,067	2,701	37,05	2,639	2,265	23,28	23,54	+0,26
65,0	20,0	15,0	0,067	2,742	36,50	2,554	2,360	23,70	23,90	+0,20
65,0	15,0	20,0	0,090	2,836	35,30	2,496	2,307	23,44	23,71	+0,27
60,0	25,0	15,0	0,067	2,783	35,92	2,466	2,471	24,18	24,32	+0,14
60,0	20,0	20,0	0,090	2,887	34,63	2,409	2,414	23,87	24,12	+0,25
60,0	15,0	25,0	0,112	2,981	33,54	2,350	2,355	23,69	23,91	+0,22
60,0	10,0	30,0	0,134	3,075	32,52	2,291	2,296	23,57	23,70	+0,13
50,0	20,0	30,0	0,134	3,172	31,50	2,121	2,549	24,67	24,66	-0,01

mit der Gleichung

$$v = 3,8 R - 2 \text{Zn}^* + 14,5 \quad (17)$$

berechneten maximal um 1,2% ab ( $\text{Zn}^*$ : Grammionen Zn in 100 g Glas).

**Tabelle 16**  
 $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{SiO}_2$ -Gläser [35]

$\text{SiO}_2\%$	$\text{Al}_2\text{O}_3\%$	$\text{Na}_2\text{O}\%$	$\text{ZnO}\%$	$\text{ZnO}$ Mole	Dichte $\text{g}/\text{cm}^3$	Volumen von 100 g Glas $\text{cm}^3$	$\text{O}^{2-}$ -Gr. ionen pro 100 g	R	Vol. v pro $\text{O}^{2-}$ -Ion		Diff.
									gem.	ber.	
74,09	0,72	24,12	1,29	0,016	2,542	40,78	2,892	2,319	23,41	23,29	-0,12
73,48	0,84	21,95	3,51	0,043	2,467	40,54	2,917	2,354	23,07	23,36	+0,29
73,52	0,97	20,69	4,55	0,056	2,482	40,29	2,865	2,305	23,34	23,15	-0,19
73,36	0,94	19,52	6,12	0,075	2,505	39,92	2,860	2,308	23,17	23,12	-0,05
75,06	0,94	17,12	6,70	0,082	2,487	40,21	2,884	2,276	23,14	22,99	-0,15
72,11	0,93	17,28	9,24	0,117	2,525	39,60	2,823	2,318	23,28	23,08	-0,20
72,46	0,66	15,46	11,13	0,137	2,543	39,32	2,821	2,316	23,13	23,03	-0,10
71,94	1,85	14,76	11,39	0,140	2,550	39,22	2,826	2,292	23,03	22,93	-0,10

Wismuthaltige Gläser können dargestellt werden, ihre Zusammensetzung und Dichte ist in Tabelle 16a enthalten.

**Tabelle 16a**  
Na<sub>2</sub>O—Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub>-Gläser [36]

SiO <sub>2</sub> %	Na <sub>2</sub> O%	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Mole	Dichte g/cm <sup>3</sup>	Volumen von 100 g Glas cm <sup>3</sup>	O <sup>=</sup> - Gramm ionen pro 100 g	R	Vol. v pro O <sup>=</sup> -Ion		Diff.
								gem.	ber.	
63,82	23,78	12,40	0,027	2,717	36,81	2,589	2,438	23,60	23,74	+0,14
62,99	24,30	12,71	0,027	2,725	36,70	2,569	2,451	23,71	23,73	+0,02
56,60	22,73	20,67	0,044	2,941	34,00	2,383	2,530	23,68	23,73	+0,05
56,13	21,87	22,00	0,047	2,956	33,83	2,362	2,529	23,77	23,67	-0,10
49,65	20,83	29,52	0,063	3,171	31,54	2,177	2,636	24,04	23,79	-0,24
51,16	19,18	29,66	0,064	3,180	31,45	2,203	2,589	23,70	23,59	-0,21
47,43	18,23	34,34	0,074	3,333	30,00	2,094	2,654	23,77	23,65	-0,12
50,50	14,99	34,51	0,074	3,370	29,67	2,144	2,552	22,97	23,27	+0,30
40,74	14,24	44,92	0,096	3,763	26,57	1,874	2,764	23,53	23,67	+0,14
39,77	14,48	45,75	0,098	3,73	26,81	1,852	2,798	24,02	23,75	-0,27
33,58	13,55	52,87	0,113	4,110	24,33	1,674	2,995	24,11	24,25	+0,14

Wird die Zahl der Grammionen Bi in 100 g Glas mit Bi\* bezeichnet, so erhalten wir für das Volum pro O<sup>=</sup>-Ion die Gleichung

$$v = 3,8 R - 9 \text{ Bi}^* + 14,9 \quad (18)$$

von  $R = 2,438 - 2,995$  mit einem maximalen Fehler von 1,3%. Man sieht, dass der dreiwertige Wismut stärker als die zweiwertigen Ionen (z. B. Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>) wirkt.

Bei titanhaltigen Natronsilikatgläsern sehen wir, dass Ti eine noch stärkere zusammenziehende Wirkung ausübt (Tabelle 17).

**Tabelle 17**  
Na<sub>2</sub>O—TiO<sub>2</sub>—SiO<sub>2</sub>-Gläser [37]

SiO <sub>2</sub> %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	Na <sub>2</sub> O%	TiO <sub>2</sub> %	TiO <sub>2</sub> Mole	Dichte g/cm <sup>3</sup>	Volumen von 100 g Glas cm <sup>3</sup>	O <sup>=</sup> - Gramm ionen pro 100 g	R	Vol. v pro O <sup>=</sup> -Ion		Diff.
									gem.	ber.	
74,58	1,06	22,40	2,04	0,025	2,435	41,07	2,930	2,314	23,25	23,17	-0,08
76,30	1,06	18,22	4,52	0,056	2,446	40,87	2,985	2,305	22,73	22,79	+0,06
73,56	1,30	16,98	8,06	0,102	2,467	40,54	2,976	2,381	22,58	22,58	±0
73,00	1,25	15,95	9,89	0,123	2,483	40,27	2,974	2,403	22,46	22,43	-0,03

Den Prozentzahlen für  $\text{Na}_2\text{O}$  sind die vorhandenen Spuren von  $\text{CaO}$ , denen für  $\text{Al}_2\text{O}_3$  die Spuren von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  zugerechnet.

Werden die  $v$ -Werte durch die Gleichung

$$v = 3,8 R - 11 \text{Ti}^* + 14,65 \quad (19)$$

berechnet, wo  $\text{Ti}^*$  die in 100 g Glas vorhandenen Grammione Ti bedeutet, so erhalten wir einen maximalen Fehler von 0,35% im Bereich  $R = 2,305-2,403$ ; ausserhalb dieser  $R$ -Werte haben wir keine Bestimmungen zur Verfügung.

Schliesslich teile ich die Ergebnisse für einige  $\text{ZrO}_2$ -haltige Natronsilikatgläser in Tabelle 18 mit.

Tabelle 18  
 $\text{Na}_2\text{—ZrO}_2\text{—SiO}_2\text{-Gläser [38]}$

SiO <sub>2</sub> %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	Na <sub>2</sub> O%	ZrO <sub>2</sub> %	ZrO <sub>2</sub> Mole	Dichte g/cm <sup>3</sup>	Volumen von 100 g Glas, cm <sup>3</sup>	O = - Gramm- ionen pro 100 g	R	Vol. v pro O <sup>2-</sup> -Ion		Diff.
									gem.	ber.	
74,14	0,74	22,65	2,67	0,022	2,456	40,72	2,898	2,322	23,32	23,46	+0,14
72,80	1,41	22,20	3,63	0,029	2,465	40,57	2,880	2,324	23,38	23,39	+0,01
72,96	1,45	20,17	5,54	0,045	2,488	40,19	2,886	2,324	23,11	23,23	+0,12
71,97	0,91	18,96	8,53	0,069	2,521	39,67	2,858	2,350	23,04	23,09	+0,05
72,10	0,79	16,95	10,54	0,086	2,505	39,92	2,867	2,362	23,12	22,97	-0,15
65,59	1,29	21,63	11,36	0,092	2,585	38,68	2,753	2,469	23,32	23,32	± 0
65,08	1,04	18,78	15,02	0,122	2,626	38,08	2,743	2,487	23,04	23,09	+0,05
61,10	1,51	21,92	15,44	0,125	2,670	37,45	2,658	2,539	23,39	23,28	-0,11
56,38	1,29	21,26	20,96	0,170	2,753	36,32	2,597	2,694	23,21	23,40	+0,19

Wird das Volumen  $v$  durch die Gleichung

$$v = 3,8 R - 10 \text{Zr}^* + 14,85 \quad (20)$$

berechnet, wo  $\text{Zr}^*$  die Molenzahl des  $\text{ZrO}_2$  bedeutet, so erhalten wir eine maximale Abweichung von 0,8% im Bereich  $R = 2,322-2,694$ .

In Kaliumsilikatgläsern üben zweiwertige Ionen eine ähnliche Wirkung aus, d. h. sie verringern das  $v$  des Kalisilikatglases proportional zu ihrer Molenzahl. Die Daten von  $\text{K}_2\text{O—MgO—SiO}_2\text{-Gläsern}$  finden sich in Tabelle 19. Die Dichten sind nur auf zwei Stellen nach dem Komma bestimmt.

Für die obigen Gläser kann man die Gleichung

$$v = 12 R - 13 \text{Mg}^* - 0,6 \quad (21)$$

anwenden, wo  $\text{Mg}^*$  die Zahl der  $\text{MgO}$ -Molen in 100 g Glas angibt. Zwischen  $R = 2,259-2,667$  ist die maximale Abweichung 1,26%.

**Tabelle 19**  
**K<sub>2</sub>O—MgO—SiO<sub>2</sub>-Gläser [39]**

SiO <sub>2</sub> %	K <sub>2</sub> O%	MgO%	MgO Mole	Dichte g/cm <sup>3</sup>	Volumen von 100 g Glas cm <sup>3</sup>	O <sup>=</sup> -Grammionen pro 100 g	R	Vol. v pro O <sup>=</sup> -Ion		Diff.
								gem.	ber.	
82,00	5,50	12,50	0,310	2,34	42,74	3,096	2,270	22,90	22,61	—0,29
75,56	13,17	11,27	0,280	2,39	41,84	2,934	2,334	23,67	23,67	±0
73,50	24,00	2,50	0,062	2,36	42,37	2,763	2,259	25,45	25,61	+0,16
69,06	21,67	9,27	0,230	2,38	42,02	2,758	2,400	25,28	25,11	—0,17
69,00	8,00	23,00	0,571	2,50	40,00	2,952	2,571	22,48	22,72	+0,24
67,33	17,60	15,07	0,374	2,44	40,98	2,801	2,500	24,28	24,20	—0,07
63,00	34,00	3,00	0,074	2,38	42,02	2,531	2,415	27,55	27,32	—0,23
57,26	29,93	12,81	0,118	2,40	41,67	2,542	2,667	27,20	27,27	+0,07

Man sieht, dass man hier auch von der für das einfache Kalisilikatglas gültigen Gleichung (4) ausgehen und der zusammenziehenden Wirkung des Magnesiums Rechnung tragen muss, welche — offenbar wegen des keinen Ionenradius — sehr gross ist.

Daten von K<sub>2</sub>O—CaO—SiO<sub>2</sub>-Gläsern sieht man in Tabelle 20.

**Tabelle 20**  
**K<sub>2</sub>O—CaO—SiO<sub>2</sub>-Gläser [40]**

SiO <sub>2</sub> %	K <sub>2</sub> O%	CaO%	CaO Mole	Dichte g/cm <sup>3</sup>	Volumen von 100 g Glas cm <sup>3</sup>	O <sup>=</sup> -Grammionen pro 100 g	R	Vol. v pro O <sup>=</sup> -Ion		Diff.
								gem.	ber.	
85,1	5,1	9,8	0,125	2,360	42,37	3,061	2,162	23,02	22,74	—0,28
79,3	11,6	9,1	0,162	2,412	41,46	2,925	2,210	23,52	23,56	+0,04
75,2	19,8	5,0	0,089	2,412	41,46	2,801	2,240	24,55	24,69	+0,14
72,6	10,5	16,9	0,301	2,501	39,98	2,829	2,342	23,46	23,39	—0,07
72,5	17,3	10,2	0,182	2,448	40,85	2,778	2,306	24,40	24,36	—0,04
72,2	5,4	22,4	0,399	2,546	39,28	2,858	2,380	22,82	22,77	—0,05
65,7	3,9	30,4	0,542	2,659	37,61	2,769	2,533	22,53	22,80	+0,27
65,1	10,5	24,4	0,435	2,593	38,57	2,713	2,506	23,60	23,74	+0,14
60,6	32,2	7,2	0,128	2,500	40,00	2,486	2,468	26,67	26,97	+0,30

Bei diesen Gläsern beträgt

$$v = 12 R - 12 \text{Ca}^* - 1,1 \quad (22)$$

(Ca\* ist die Molenzahl des CaO in 100 g Glas). Die maximale Abweichung macht zwischen  $R = 2,162$ — $2,533$  weniger als 1,2% aus. Die zusammenziehende Wirkung des Ca<sup>2+</sup>-Ions ist nur wenig kleiner als die des Mg<sup>2+</sup>-Ions.

Bariumhaltige Kalisilikatgläser finden sich in Tabelle 21.

**Tabelle 21**  
K<sub>2</sub>O—BaO—SiO<sub>2</sub>-Gläser [41]

SiO <sub>2</sub> %	K <sub>2</sub> O%	BaO%	BaO Mole	Dichte g/cm <sup>3</sup>	Volumen von 100 g Glas cm <sup>3</sup>	O <sup>=</sup> -Grammionen pro 100 g	R	Vol. <i>v</i> pro O <sup>=</sup> -Ion		Diff.
								gem.	ber.	
70,0	25,0	5,0	0,033	2,486	40,23	2,629	2,257	25,40	25,56	+0,16
70,0	20,0	10,0	0,065	2,535	39,45	2,607	2,238	25,11	25,08	-0,03
70,0	15,0	15,0	0,098	2,579	38,77	2,587	2,221	24,87	24,59	-0,28
65,0	25,0	10,0	0,065	2,598	38,49	2,495	2,306	25,61	25,89	+0,28
65,0	20,0	15,0	0,098	2,632	37,99	2,474	2,287	25,48	25,36	-0,12
65,0	15,0	20,0	0,130	2,714	36,85	2,453	2,267	24,93	24,83	-0,10
60,0	25,0	15,0	0,098	2,687	37,22	2,360	2,365	26,17	26,30	+0,13
60,0	20,0	20,0	0,130	2,766	36,15	2,338	2,343	25,66	25,75	+0,09
60,0	15,0	25,0	0,163	2,850	35,09	2,318	2,323	25,12	25,22	+0,10
60,0	10,0	30,0	0,196	2,933	34,09	2,298	2,303	24,61	24,68	+0,07
50,0	25,0	25,0	0,163	2,917	34,28	2,093	2,516	27,18	27,52	+0,34
50,0	20,0	30,0	0,196	3,004	33,29	2,072	2,490	26,67	26,92	+0,25
50,0	15,0	35,0	0,228	3,083	32,44	2,051	2,465	26,25	26,33	+0,08
50,0	10,0	40,0	0,261	3,187	31,38	2,031	2,441	25,64	25,74	+0,10

Die Berechnung von *v* geschah nach der Gleichung

$$v = 12 R - 9 \text{ Ba}^* - 1,2 \quad (23)$$

**Tabelle 22**  
K<sub>2</sub>O—PbO—SiO<sub>2</sub>-Gläser [42]

SiO <sub>2</sub> %	K <sub>2</sub> O%	PbO%	PbO Mole	Dichte g/cm <sup>3</sup>	Volumen von 100 g Glas cm <sup>3</sup>	O <sup>=</sup> -Grammionen pro 100 g	R	Vol. <i>v</i> pro O <sup>=</sup> -Ion		Diff.
								gem.	ber.	
70	25	5	0,022	2,471	40,46	2,617	2,245	25,67	25,67	±0
70	20	10	0,044	2,546	39,28	2,586	2,214	25,21	25,08	-0,13
70	15	15	0,067	2,644	37,82	2,555	2,193	24,56	24,61	+0,05
65	20	15	0,067	2,697	37,08	2,697	2,257	25,20	25,37	+0,17
65	15	20	0,090	2,774	36,05	2,413	2,230	24,80	24,81	+0,01
60	25	15	0,067	2,712	36,88	2,327	2,231	26,30	26,26	+0,04
60	20	20	0,090	2,819	35,47	2,298	2,303	25,62	25,69	+0,07
60	15	25	0,111	2,917	34,29	2,266	2,271	25,11	25,09	+0,02
60	10	30	0,134	3,010	33,22	2,236	2,241	24,63	24,50	-0,13
50	20	30	0,134	3,092	32,34	2,010	2,414	26,70	26,52	-0,18

und ergibt einen maximalen Fehler von 1,2% zwischen  $R = 2,221-2,516$ . Man sieht, dass Barium zwar weniger stark als Kalzium wirkt, aber viel stärker als in Natronsilikatgläsern.

Blei hat auch eine zusammenziehende Wirkung auf Kalisilikatgläser (Tabelle 22).

Diese Ergebnisse werden durch die Gleichung

$$v = 12 R - 10 \text{ Pb}^* - 1,1 \quad (24)$$

wiedergegeben, wo  $\text{Pb}^*$  die Anzahl der  $\text{PbO}$ -Mole in 100 g Glas ist. Der maximale Fehler beträgt 0,7% zwischen  $R = 2,259-2,666$  und 5–30%  $\text{PbO}$ -Gehalt.

### Die Ausbildung des Volumens $v$ im Glasgerüst

Das Volumen pro  $\text{O}^{2-}$ -Ion — oder was damit gleichbedeutend ist, pro Grammion Sauerstoff — und damit die Dichte von Gläsern mit zwei bzw. drei Komponenten kann man auf Grund obiger Gleichungen mit einer ziemlichen Genauigkeit berechnen, welche die von STEVELS angegebene Genauigkeit von +2% weit übertrifft. Eine noch grössere Genauigkeit ist wegen den nicht immer gleichen Abkühlungsverhältnissen und den Analysenfehlern kaum zu erreichen. Freilich ist es erwünscht, die Berechnungen auf Gläser mit vier und fünf Komponenten auszudehnen, was im Gange ist.

Die experimentellen Befunde lassen erkennen, dass sich  $v$  in fast allen untersuchten Fällen linear mit  $R$  ändert. Diese Erscheinung kann auf Grund der Gerüststruktur gedeutet werden. Eine schematische Abbildung von einem  $\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3$ -Glasgerüst sehen wir in Fig. 1, der Übersichtlichkeit wegen in zwei Dimensionen. Die charakteristische Kennzahl des Gerüsts ist  $R$ , die mit dem Anteil von Si unter den gerüstbildenden Ionen linear wächst.\* Für  $\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3$ -Glas ist

$$v = 3,8 R + 15,25. \quad (2)$$

Die Gleichung ist auch für die Endglieder  $\text{SiO}_2$  und  $\text{B}_2\text{O}_3$  gültig. Wird in das Gitter von  $\text{SiO}_2$ -Glas  $\text{Na}_2\text{O}$  hineingetragen und dadurch  $R$  entsprechend verändert, so gilt für die entstandenen Natronsilikatgläser

$$v = 3,8 R + 14,9, \quad (3)$$

also fast dieselbe Gleichung. Auch für Natronaluminiumsilikatgläser finden wir

$$v = 3,8 R + 15,1 \quad (8)$$

und für Berylliumnatronsilikatgläser

$$v = 3,8 R + 14,6. \quad (10)$$

\* Es sei  $\text{Si}^* = \text{Si}/(\text{Si} + \text{B})$  und  $\text{B}^* = \text{B}/(\text{Si} + \text{B})$ ; also  $R = \frac{\Sigma \text{O}}{\text{Si} + \text{B}} = \frac{2 \text{ Si} + 1,5 \text{ B}}{\text{Si} + \text{B}} = 2\text{Si}^* + 1,5\text{B}^* = 0,5 \text{ Si}^* + 1,5$ .

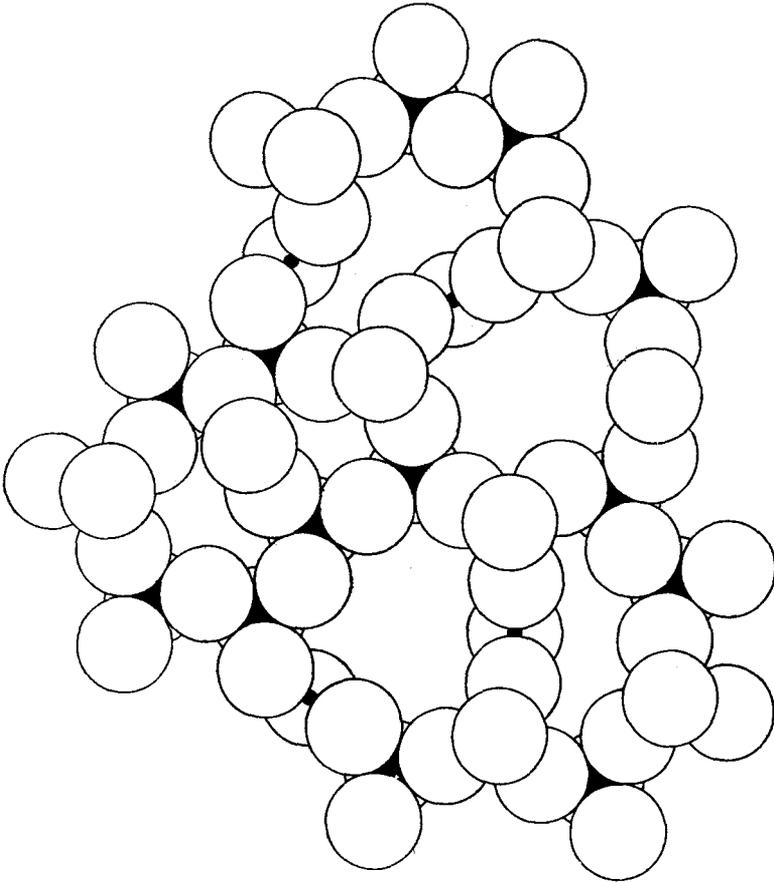


Fig. 1

Es ist also fast gleich, ob in den Mittelpunkten der Sauerstofftetraeder Si, B, Be oder Al steht.

Das Glasgerüst wird also in diesen Fällen — also wenn nur gerüstbildende Ionen oder nur solche und  $\text{Na}^+$  zugegen sind — durch eine einzige Gleichung charakterisiert, wenn man im Wert der additiven Konstante ganz geringe Änderungen vernachlässigt.

Für Kaliumsilikatgläser stehen weniger Daten zur Verfügung und diese können noch nicht so einfach zusammengefasst werden.

Wird in Natron — bzw. Kalisilikatglas ein zwei — oder höherwertiges gerüstmodifizierendes Oxyd, also ein Erdalkali-, Zink-, Titan-, Zirkondioxyd eingetragen, so verursacht dies eine Zusammenziehung des Volumens und zwar proportional mit der Molenzahl des höherwertigen Oxyds. Die ursprüngliche Gleichung (3) bzw. (4) wird also folgendermassen modifiziert :

für Mg-haltige Natronsilikatgläser	$v = 3,8 R - 5$	$Mg^* + 14,8,$	(12)
Ca- « «	$v = 3,8 R - 5$	$Ca^* + 14,9,$	(13)
Sr- « «	$v = 3,8 R - 3$	$Sr^* + 14,9,$	(14)
Ba- « «	$v = 3,8 R - 0,5$	$Ba^* + 14,9,$	(15)
Pb- « «	$v = 3,8 R + 0,5$	$Pb^* + 14,9,$	(16)
Zn- « «	$v = 3,8 R - 2$	$Zn^* + 14,5,$	(17)
Bi- « «	$v = 3,8 R - 9$	$Bi^* + 14,9,$	(18)
Ti- « «	$v = 3,8 R - 11$	$Ti^* + 14,65,$	(19)
Zr- « «	$v = 3,8 R - 11$	$Zr^* + 14,85,$	(20)
für Mg- « Kalisilikatgläser	$v = 12 R - 13$	$Mg^* - 0,65,$	(21)
Ca- « «	$v = 12 R - 12$	$Ca^* - 1,1,$	(22)
Ba- « «	$v = 12 R - 9$	$Ba^* - 1,2,$	(23)
Pb- « «	$v = 12 R - 10$	$Pb^* - 1,1.$	(24)

Alle oben genannten gerüstmodifizierenden Kationen ziehen also das Gerüst zusammen und zwar desto mehr, je grösser ihre Ladung ist, aber desto weniger, je grösser ihr Ionenradius ist. Das sieht man aus dem Faktor der Grammionenzahl des gerüstmodifizierenden Oxyds :

	Für Natronsilikatgläser :	Für Kalisilikatgläser :
	Faktor	Faktor
Mg <sup>2+</sup>	— 5	—13
Ca <sup>2+</sup>	— 5	—12
Sr <sup>2+</sup>	— 3	—
Ba <sup>2+</sup>	— 0,5	— 9
Zn <sup>2+</sup>	— 2	—
Bi <sup>3+</sup>	— 9	—
Ti <sup>4+</sup>	—11	—
Zr <sup>4+</sup>	—10	—
Pb <sup>2+</sup>	0,5	—10

Blei verhält sich etwas anders, da es in Natronsilikatgläsern  $v$  ein wenig ausdehnt, in Kalisilikatgläsern dagegen sehr stark zusammenzieht (Faktor 10).

Nun kann man die gefundenen Tatsachen in der Weise deuten, dass a) das Volumen pro Sauerstoffion im Gerüst proportional mit  $R$  wächst, wo der Proportionalitätsfaktor für Natronsilikatgläser anders als für Kalisilikatgläser ist, b) die Anwesenheit von mehrfach geladenen gerüstmodifizierenden Kationen eine zusammenziehende Wirkung auf das Gerüst ausübt, indem diese Kationen die »freien« d. h. an nur ein Si-Atom gebundenen  $O^-$ -Ionen in ihrer Umgebung zu einem Koordinationspolyeder zusammenziehen. Diese Wirkung ist mit der Zahl der eingetragenen gerüstmodifizierenden Ionen proportional, sie ist in Natronsilikatgläsern allgemein kleiner als in Kalisilikatgläsern. Je grösser der Ionenradius ist, desto kleiner die Zusammenziehung und je grösser die Ladung

des Ions, desto grösser die Zusammenziehung, wie man auch erwarten kann. Das sieht man schon bei den einfachen Silikatgläsern mit zwei Komponenten :

Volumen pro O<sup>=</sup>-Ion in einfachen Silikatgläsern :

Ion	$R = 2,50$	$R = 3,00$	$r_{\text{Ion}} \text{ \AA}^3$
	$v \text{ \AA}^3$	$v \text{ \AA}^3$	
Li <sup>+</sup>	—	21,36	0,70
Na <sup>+</sup>	24,40	26,30	0,98
K <sup>+</sup>	28,80	34,80	1,33
Mg <sup>2+</sup>	—	20,22	0,78
Ca <sup>2+</sup>	21,75	22,25	1,05
Sr <sup>2+</sup>	23,10	25,3	1,13
Ba <sup>2+</sup>	25,0	—	1,43
Pb <sup>2+</sup>	24,55	26,00	1,32

Dass zwischen Li<sup>+</sup> und Mg<sup>2+</sup> wenig Unterschied ist, kann man dadurch verstehen, dass  $v$  hier schon in der Nähe des Minimums (18,85  $\text{\AA}^3$  im  $\alpha$ -Quarz) liegt.

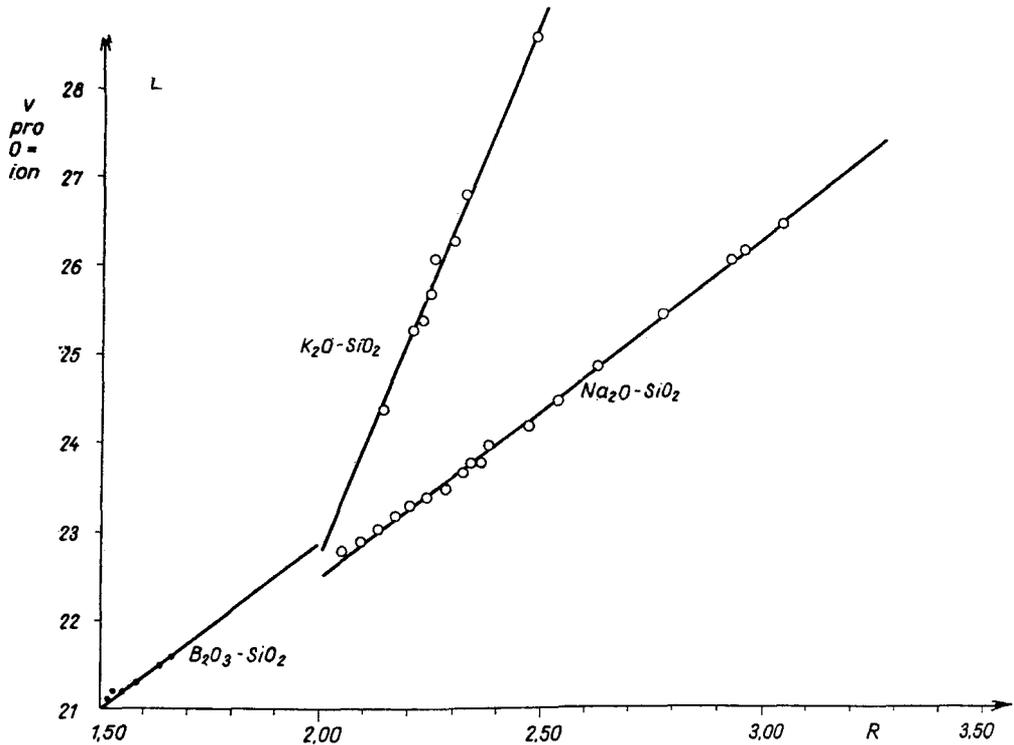


Fig. 2

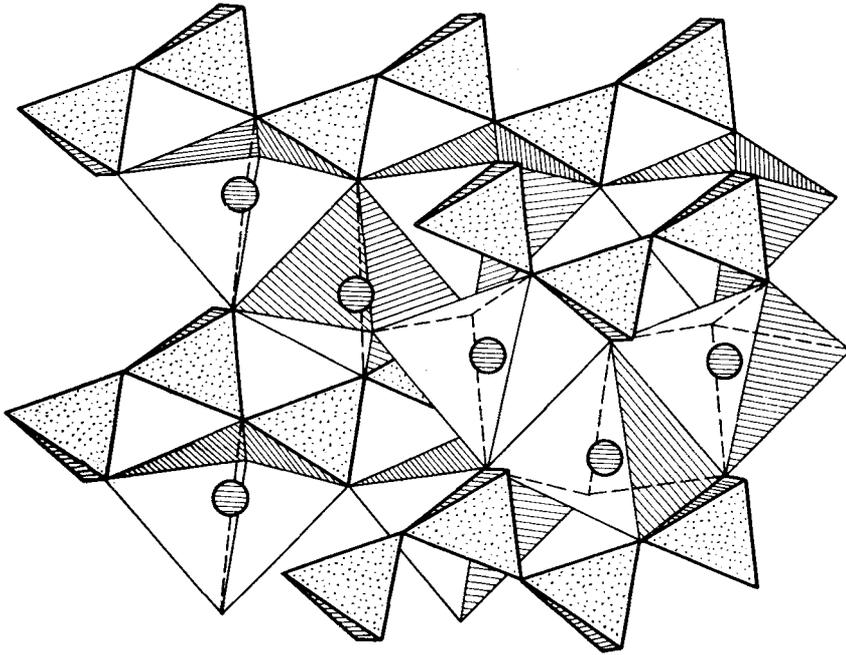


Fig. 3/b

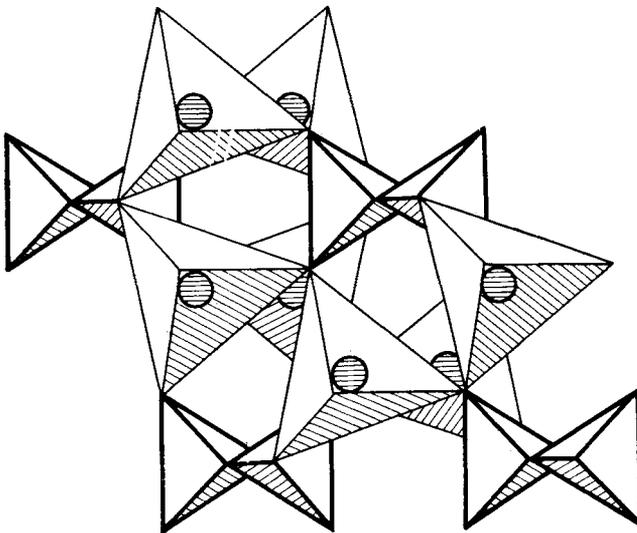


Fig. 3/a

Aus den Gleichungen (3) bis (7) folgt, dass jedes einzelne Ion eines Metalls das Gerüst um den gleichen Betrag ausdehnt und zwar in erster Reihe durch die Vergrößerung von  $R$ , also durch die Vermehrung der »freien«  $O^-$ -Ionen, die dann ein Koordinationspolyeder um die eingetretenen Kationen bilden. Im Fall von  $Na^+$  muss die im »leeren« also keine gerüstmodifizierenden Kationen enthaltenden Gerüst herrschende Geometrie nicht verändert werden, die  $Na^+$ -Ionen finden geeignete Lücken, die sie ohne Volumveränderung einnehmen können, daher ist die Zunahme in diesem Fall ebenso gross, wie wenn nur gerüstbildende Ionen vorhanden wären. Kalium kann wegen seines grösseren Ionenradius solche geeignete Lücken nicht mehr finden, es muss das Gerüst viel mehr ausdehnen als die Einschaltung von »freien« Sauerstoffionen allein (Fig. 2). — Ionen mit doppelter oder grösserer Ladung üben auf die negativen  $O^-$ -Ionen natürlich eine stärkere anziehende Wirkung aus, die Polyeder werden durch weiter auseinanderliegenden  $O^-$ -Ionen gebildet als beim Natrium, deshalb schrumpft das Gitter relativ zum reinen Silikatglas zusammen.

Wie die Struktur des Glasgerüsts tatsächlich aussieht, können wir heute noch nicht genau sagen; die viel angewandten schematischen Darstellungen sind sehr skizzenhaft. In der einzigen bekannten Alkalisilikatstruktur, im Kristallgitter des  $Na_2SiO_3$ , welches auch in glasiger Form leicht zu erhalten ist, besitzt Na eine Fünferkoordination (trigonale Bipyramide). Fig. 3a und b zeigen die Einreihung dieser  $NaO_5$ -Polyeder unter die  $SiO_3$ -Ketten. Es ist möglich, dass im Glas kleine Bereiche ähnliche Struktur besitzen, doch wiederholen sich diese kleinen Gebiete nicht regelmässig.

Die Verfolgung des Zusammenhangs von  $v$  und  $R$ , beziehungsweise von  $v$  und anderen physikalischen Eigenschaften des Glases kann noch weitere Tatsachen aufdecken, deren Untersuchung im Gange ist.

#### LITERATUR

Die meisten Literaturangaben sind nach dem Buch G. W. MOREY, *Properties of Glass*, 2nd Edition, New York 1954, Reinhold Publishing Co., zitiert.

1. W. H. ZACHARIASEN, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 3841, 1932.
2. B. E. WARREN, *Z. Krist.*, **86**, 349, 1933. — B. E. WARREN, J. BISCOE, *J. Am. Ceram. Soc.*, **21**, 259, 1938.
3. J. WINKELMANN, O. SCHOTT, *Ann. Phys.*, **51**, 730, 1894.
4. H. HOVESTADT, J. D. and A. EVERETT, *Jena Glass*, London, Macmillan and Co. 1902.
5. E. W. TILLOTSON, *Ind. Eng. Chem.*, **3**, 897, 1911.
6. M. L. HUGGINS, *J. Opt. Soc. Am.*, **30**, 420, 1940.
7. M. L. HUGGINS, KUAN-HAN SUN, *J. Am. Ceram. Soc.*, **26**, 4, 1943.
8. M. L. HUGGINS, K. H. SUN, S. R. SCHOLLES, *Glass Ind.*, **24**, 472, 485, 1943.
9. J. M. STEVELS, *Rec. trav. chim.*, **60**, 85, 1941.
10. J. M. STEVELS, *Rec. trav. chim.*, **62**, 17, 1943.
11. J. M. STEVELS, *Progress in Theory of Physical Properties of Glass*, New York, Elsevier Publishing Co. 1948.
12. M. L. HUGGINS, J. M. STEVELS, *J. Am. Ceram. Soc.*, **37**, 474, 1954.
13. W. L. BRAGG, J. WEST, *Proc. Roy. Soc.*, **A114**, 450, 1927.
14. E. KORDES, *Z. anorg. Chem.*, **241**, 1, 1939.

15. A. COUSEN, W. E. S. TURNER, J. Soc. Glass Tech., **12**, 169, 1928. — G. W. MOREY, loc. cit. (Buch).
16. E. S. SHEPHERD, G. A. RANKIN, F. E. WRIGHT, Am. J. Sci., (4) **28**, 301, 305, 1909.
- 16/a. F. M. JAEGER, VAN KLOOSTER, Akad. Amsterdam. Versl., **22**, 909, 1913—14.
17. G. W. MOREY, H. E. MERWIN, J. Opt. Soc. Am., **22**, 632, 1932.
- 17/a. C. J. PEDDLE, J. Soc. Glass Tech. **4**, 20, 83, 1920.
18. F. WINKS, W. E. S. TURNER, J. Soc. Glass Tech., **15**, 185, 1931.
19. H. E. MERWIN, G. W. MOREY, siehe G. W. MOREY, loc. cit. 403 (Buch).
20. N. L. BOWEN, E. POSNJAK, Am. J. Sci., (5) **22**, 198, 1931.
21. E. S. LARSEN, Am. J. Sci., (4) **28**, 268, 1909.
22. P. ESKOLA, Am. J. Sci., (5) **4**, 331, 1922.
23. P. WEILLER, Sprechsaal, **43**, 726, 1910.
24. S. ENGLISH, W. E. S. TURNER, J. Soc. Glass Tech., **5**, 277, 1921.
25. C. A. FAICK et al., J. Res. Natl. Bur. Standards, **14**, 133, 1935.
26. S. ENGLISH, W. E. S. TURNER, J. Soc. Glass Tech., **7**, 73, 155, 1923.
27. C. F. LAI, A. SILVERMAN, J. Am. Ceram. Soc. **11**, 535, 1928.
28. C. A. BECKER, Sprechsaal, **67**, 137, 1934.
29. C. F. LAI, A. SILVERMAN, J. Am. Ceram. Soc., **13**, 393, 1930.
30. S. ENGLISH, W. E. S. TURNER, J. Soc. Glass Tech., **4**, 153, 1920.
31. OWENS-ILLINOIS GLASS COMPANY, J. Am. Ceram. Soc., **31**, 1, 1948.
32. S. ENGLISH, W. E. S. TURNER, J. Soc. Glass Tech., **11**, 425, 1927.
33. S. ENGLISH, W. E. S. TURNER, F. WINKS, J. Soc. Glass Tech., **11**, 300, 1927.
34. C. J. PEDDLE, J. Soc. Glass Tech., **4**, 299, 330, 1920.
35. S. ENGLISH, W. E. S. TURNER, F. WINKS, J. Soc. Glass Tech., **12**, 287, 1928.
36. E. R. RIEGEL, D. E. SHARP, J. Am. Ceram. Soc., **17**, 88, 1934.
37. A. R. SHEEN, W. E. S. TURNER, J. Soc. Glass Tech., **8**, 187, 1924.
38. V. DIMBLEBY, et al., J. Soc. Glass Tech., **11**, 52, 1927.
39. E. W. ROEDDER, Am. J. Sci., **249**, 81, 1951.
40. H. E. MERWIN, G. W. MOREY, siehe G. W. MOREY, loc. cit. 403 (Buch).
41. C. J. PEDDLE, J. Soc. Glass Tech., **5**, 212, 228, 1921.
42. C. J. PEDDLE, J. Soc. Glass Tech., **4**, 320, 1920.

## О СВЯЗИ МЕЖДУ СТРУКТУРОЙ И ФИЗИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ СТЕКЛА I

И. НАРАИ-САБО

### Резюме

1. По современным представлениям основной структуры стекол является бесконечная тетраэдрическая сетка, состоящая из сеткообразующих окисей ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BeO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) в некоторых случаях, связанных радикалами  $\text{BO}_3$ ; эта сетка не является периодической, значит и не кристаллическая.

2. Из химических данных и удельных весов несколько сот различных стекол был вычислен объем  $V$  приходящийся на один ион  $\text{O}^-$ . Этот объем находится в очень тесной, причем в исследовательской области *линейной* связи с числом

$$R = \text{O}/(\text{Si} + \text{B} + \text{Be} + \text{Al} + \text{P}),$$

где химические символы означают количество грамм атомов данного элемента.

3. В случае простых сеткообразующих окисей ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ )  $V$  находится в пределах 21,1—22,7  $\text{\AA}^3$  ( $10^{-24}$   $\text{cm}^3$ ).

4. В смешанных окисных стеклах  $\text{SiO}_2$ — $\text{B}_2\text{O}_3$  имеет место уравнение  $V = 3,8R + 15,3$  с максимальной погрешностью 0,4%.

5. Для стекол силиката натрия имеется подобное уравнение

$$V = 3,8R + 14,9;$$

при этом  $R = 2,05$  — 3,05. Наибольшее отклонение 0,5%.

Для стекол силиката калия имеет место уравнение

$$V = 12 R - 1,2$$

$R = 2,14 < R < 2,49$  максимальной ошибкой 0,7%.

6. Подобные уравнения получились и для стекол  $\text{CaO—SiO}_2$  далее  $\text{SrO—SiO}_2$  с максимальным отклонением 0,8%. В случае  $\text{Pb}$  — стекло  $V$  задается тремя прямыми.

7. Если в стекло силиката натрия ввести еще одну сеткообразующую окись в качестве третьего компонента, то уравнение, относящееся к чистому стеклу силиката натрия остается в силе (с незначительным изменением аддитивной константы). При боросиликатных стеклах количество присутствующего натрия несколько изменяет  $V$ .

8. Если ввести  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{BaO}$  и  $\text{PbO}$  в стекло силиката натрия в качестве третьего компонента, то  $V$  при одном и том же значении  $R$  уменьшается пропорционально числу молей введенной окиси, а в случае  $\text{PbO}$  возрастает.

Введенные окиси щелочно-земельных металлов в стекло силиката калия влияют подобным образом.  $\text{ZnO}$  в меньшей мере,  $\text{aTiO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$  в большей мере влияют на объемы  $V$  стекол силиката натрия. В калий-силикатных стеклах  $\text{PbO}$  также обнаруживает сильное уменьшающее объем действие.

9. Эти факты объясняются на основе сеточной структуры таким образом, что  $V$  тем меньше, чем в большей мере связываются отдельные тетраэдры ионами  $\text{O}^{=}$ ; мерой связи является  $R$ .

Если речь идет только о сеткообразующих окисях, то этим самым  $V$  уже определено.

Действие катионов, изменяющих сетку, зависит от их ионных радиусов, т. е. от координационных чисел, далее от числа их положительных зарядов.