

ZUSAMMENHANG ZWISCHEN DER STRUKTUR UND DEN PHYSIKALISCHEN EIGENSCHAFTEN DES GLASES

III. DIE WÄRMEAUSDEHNUNG DES GLASES

Von

I. NÁRAY-SZABÓ

CHEMISCHES ZENTRALFORSCHUNGSINSTITUT DER UNGARISCHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN,
BUDAPEST

(Vorgelegt von Z. Gyulai. — Eingegangen: 23. VII. 1958)

1. Die vorhandenen Messungen von Wärmeausdehnungskoeffizienten von Gläsern bekannter Zusammensetzung werden durch lineare Gleichungen berechnet, die von den bisher benutzten sich hauptsächlich darin unterscheiden, dass die netzbildenden Oxyde SiO_2 , Al_2O_3 und B_2O_3 keinen Anteil an der Ausdehnung haben, dass ihnen also ein Faktor Null zukommt. Die Wärmeausdehnung wird nach dieser Auffassung praktisch nur durch gerüstmodifizierende Ionen hervorgerufen, in erster Linie durch die Alkalien.

2. Die Gleichungen enthalten eine additive Konstante, die durch den Typ des Glases bestimmt ist.

3. Die Abweichungen zwischen den mit diesen Gleichungen berechneten und den gemessenen Ausdehnungskoeffizienten betragen im Mittel etwa 1—3 Prozent, also bedeutend weniger als die früheren, die übrigens nur auf gewisse Glassorten anwendbar sind.

4. Eine kurze Diskussion über den Zusammenhang zwischen der Wärmeausdehnung und den Eigenschaften des Glasgerüsts wird hier gegeben.

Wegen der praktischen Wichtigkeit der Wärmeausdehnung des Glases wurden viele Messungen auf diesem Gebiet durchgeführt und unter ihnen befindet sich eine ziemliche Anzahl solcher, die an zwei- und dreikomponentigen Gläsern mit systematisch variiertem Zusammensetzung vorgenommen wurden. Schon die frühen Arbeiten von WINKELMANN und SCHOTT [1] geben eine additive Gleichung an, die zur Berechnung der Wärmeausdehnung aus der chemischen Zusammensetzung dient; ihre Ergebnisse weichen von den gemessenen Werten im Mittel um etwa 5%, maximal um 11% ab. ENGLISH und TURNER [2] haben genaue Messungen an mehreren Serien ausgeführt und dabei die von WINKELMANN und SCHOTT angegebenen Faktoren sehr stark abgeändert. Wieder andere Rechnungsverfahren wurden von GILARD und DUBRUL [3] und von BLAU [4] angegeben, die eine quadratische bzw. eine mit vielen Faktoren operierende Gleichung empfehlen. Schon HALL [5] hat den Anteil des Siliciumdioxids an der Wärmeausdehnung für vernachlässigbar gehalten und entsprechende Faktoren angegeben. R. SCHMIDT [6] rechnet in fast gleicher Weise. Doch gab es bisher keine solchen Faktoren, die allgemein anwendbar gewesen wären, ohne von den experimentellen Werten allzu grosse Abweichungen zu ergeben.

Da die Möglichkeit einer genaueren und allgemein verwendbaren Gleichung von grossem praktischen und auch theoretischem Wert ist, habe ich das vorhandene publizierte Material samt einer Anzahl unpublizierter Mes-

sungen aus der Industrie durchgearbeitet und daraus eine allgemeine Gleichung aufgestellt, die für den Ausdehnungskoeffizienten ($10^8 \alpha = 10^8 \cdot \Delta l/l \cdot \Delta t$) von gewöhnlicher Temperatur bis 90 oder 100° C gültig ist. Dabei bin ich von den einfachsten Systemen ausgehend auf solche mit mehreren Komponenten vorgedrungen.

Quarzglas hat eine sehr kleine Wärmeausdehnung, zwischen 0—100° $10^{-8} \cdot 48,7$ pro C°. Glasiges Bortrioxyd hat dagegen einen ausgesprochen grossen α -Wert von $1510 \cdot 10^{-8}$ pro C° (zwischen 0—100°). Die aus diesen Oxyden hergestellten gemischten Gläser weisen eine desto höhere Ausdehnung auf je mehr Bortrioxyd in ihnen enthalten ist, der Zusammenhang ist aber keineswegs linear.

Tabelle I
Wärmeausdehnung von SiO_2 — B_2O_3 -Gläsern [7]

$\text{SiO}_2\%$	$\text{B}_2\text{O}_3\%$	$10^8 \alpha$ gem.
0	100	1510
6,46	93,54	1317
9,99	90,01	1181
14,81	85,19	1114
24,45	75,55	870
38,03	61,97	719
45,51	54,49	576
52,17	47,83	498
57,24	42,76	475
100	0	48,7

Tabelle 2
Wärmeausdehnung von Na_2O — SiO_2 -Gläsern (25—90°) [8]

$\text{SiO}_2\%$	$\text{Na}_2\text{O}\%$	$10^8 \alpha$ gem.	$10^8 \alpha$ ber.	Diff. %
66,91	33,09	1346	1351	+0,4
70,38	29,62	1240	1231	—0,7
74,05	25,95	1138	1103	—3,1
76,27	23,73	1035	1025	—1,0
79,13	20,87	917	925	+0,9
81,34	18,66	849	848	—0,1
82,83	17,17	755	785	+4,0

Die Wärmeausdehnung von anderen, aus mehreren gerüstbildenden Oxyden hergestellten Gläsern wurde nicht gemessen.

Bei der Betrachtung der Wärmeausdehnung von einfachen Natronsilikatgläsern fällt es auf, dass diese eine enge Parallelität mit dem Natrongehalt zeigt.

(Die geringen Verunreinigungen — einige Zehntelprozent — wurden zum Na_2O gerechnet.)

Bezeichnet man die Prozentzahlen eines Oxyds mit der in runden Klammern gesetzten Formel — wie es im folgenden stets gemacht wird — so finden wir, dass auf Grund der Gleichung

$$10^8 \alpha = 35 (\text{Na}_2\text{O}) + 185$$

die gemessenen Werte mit einer maximalen Abweichung von 4,0% berechnet werden können. Die durchschnittliche Abweichung ist weniger als 1,5%.

Leider haben wir keine Daten für K_2O - SiO_2 und andere binäre Gläser. Dagegen stehen uns eine Anzahl von Messreihen von dreikomponentigen Natrongläsern zur Verfügung. — Betrachten wir zunächst jene, die neben SiO_2 noch ein anderes gerüstbildendes Oxyd enthalten, so sehen wir, dass BeO nur die additive Konstante der Gleichung verändert, der Faktor von Na_2O aber bleibt erhalten.

Tabelle 3

Wärmeausdehnung von Na_2O - BeO - SiO_2 -Gläsern (20—400°) [9]

SiO ₂ %	BeO%	Na ₂ O%	10 ⁸ α		Diff.%
			gem.	ber.	
80,0	7,5	12,5	740	758	+2,4
75,0	12,5	12,5	780	758	-2,8
74,0	11,0	15,0	840	845	+0,6
72,0	12,0	16,0	880	880	±0
72,0	10,0	18,0	960	950	-1,0
76,0	5,0	19,0	1000	985	-1,5
66,0	14,0	20,0	1090	1020	+2,0
74,0	3,5	22,5	1090	1107	+1,6
69,0	7,5	23,5	1120	1123	+0,3
71,0	3,0	26,0	1180	1210	+2,5
62,5	11,0	26,5	1220	1228	+0,7
64,5	7,0	28,6	1280	1298	+1,4

Obzwar hier die Temperaturgrenzen sehr verschieden sind, bleibt der Koeffizient des Na_2O derselbe, und wir erhalten die Gleichung

$$10^8 \alpha = 35 (\text{Na}_2\text{O}) + 320.$$

Die maximale Abweichung beträgt 2,8% und die durchschnittliche 1,4%.

Es ist sehr interessant, dass auch die Wärmeausdehnung von Borosilikatgläsern analog berechnen kann, dass also B_2O_3 keinen starken Einfluss darauf ausübt.

Tabelle 4

Wärmeausdehnung von Na_2O — B_2O_3 — SiO_2 -Gläsern (25—90°) [10]

SiO ₂ %	B ₂ O ₃ %	Na ₂ O%	10 ⁸ α		Diff.%
			gem.	ber.	
70,75	18,71	9,89	498	496	—0,4
67,18	21,81	10,26	497	504	+1,4
61,94	25,82	11,33	521	547	+5,0
74,91	12,45	11,36	578	548	—5,2
71,51	8,28	18,86	817	810	—0,9
61,28	18,84	19,04	805	816	—1,3
68,39	11,29	19,04	813	816	—0,4
74,22	4,46	19,92	840	847	+0,8
64,72	14,45	20,09	837	953	+1,9
50,04	28,83	20,44	814	866	+5,0

(Der geringe CaO-Gehalt wurde zum Na_2O gerechnet)

So lassen sich bis 30% B_2O_3 enthaltende Gläser bei maximalem Fehler von 5,2% berechnen, wobei der durchschnittliche Fehler 1,93% beträgt.

Eine andere Messreihe gibt die Wärmeausdehnung von Natronborosilikatgläsern zwischen anderen Temperaturgrenzen, daher muss die additive Konstante der Gleichung etwas modifiziert werden. Wir erhalten mit der Gleichung

$$10^8 \alpha = 35(\text{Na}_2\text{O}) + 200$$

eine maximale Abweichung von 5,3% (durchschnittlich 2,5%). Man muss beachten, dass der Na_2O -Gehalt hier bis zu 32% reicht.

Tabelle 5

Wärmeausdehnung von $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ -Gläsern (25—150°) [11]

SiO ₂ %	B ₂ O ₃ %	Na ₂ O%	10 ⁶ α		Diff.%
			gem.	ber.	
63,81	4,33	31,86	1333	1314	-1,4
61,57	8,28	30,15	1247	1254	+0,2
59,53	11,33	29,14	1181	1219	+3,2
53,66	18,05	28,29	1151	1189	+3,3
55,15	17,60	27,25	1108	1153	+4,0
55,74	18,29	25,97	1052	1108	+5,3
65,49	10,12	24,39	1054	1052	-0,2
61,27	14,57	24,16	1009	1041	+3,5
55,72	30,17	24,11	1007	1043	+3,6
51,00	24,86	24,14	1004	1044	+4,0
76,99	4,68	18,33	882	841	-4,7
73,38	8,71	17,91	833	826	-0,8
70,05	12,79	17,16	788	800	+1,5
67,55	16,29	16,16	740	765	+3,4
65,65	19,33	15,02	721	726	+0,7
62,04	22,80	15,16	723	730	+1,0

Im Falle von Aluminiumoxyd kann man ebenso verfahren :

Tabelle 6

Wärmeausdehnung von $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ -Gläsern [12]

SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Na ₂ O%	10 ⁶ α		Diff.%
			gem.	ber.	
75,12	6,54	18,38	853	862	+1,1
70,76	10,58	18,56	870	877	+0,8
66,17	15,62	18,20	860	856	-0,5
62,25	19,79	18,01	863	850	-1,5
79,21	6,62	14,36	730	722	-1,1
74,72	10,69	14,81	723	738	+2,1
69,99	15,57	14,52	727	729	+0,3

(Der geringe CaO-Gehalt wurde zu Na₂O, Fe₂O₃ zu Al₂O₃ gerechnet.)

Mit der Gleichung

$$10^8\alpha = 35(\text{Na}_2\text{O}) + 220$$

erhalten wir eine vorzügliche Übereinstimmung; der maximale Fehler beträgt 2,1% und der durchschnittliche 1,0%. Bei einer anderen Messreihe (13) erhält man ebenfalls ziemlich gute Übereinstimmung — allerdings mit einer etwas modifizierten additiven Konstante — bis zu einem Na_2O -Gehalt von 21%, darüber hinaus werden die Abweichungen grösser.

Gläser mit zwei gerüstmodifizierenden Oxyden

Wir haben einige wenige Daten für die Wärmeausdehnung von Lithiumaluminiumsilikatgläsern.

Tabelle 7

Wärmeausdehnung von $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ -Gläsern (30—500°) [14]

SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Li ₂ O%	10 ⁸ α		Diff.%
			ber.	gem.	
49,6	42,14	8,26	760	—	—
66,3	28,1	5,52	666	662	—0,6
74,9	21,0	4,15	525	525	±0
79,8	16,9	3,32	436	442	+1,4
83,1	14,1	2,77	393	387	—1,5

Bis zu einem Li_2O -Gehalt von 6% kann man diese mit der Gleichung

$$10^8\alpha = 100(\text{Li}_2\text{O}) + 110$$

berechnen, wobei sich eine maximale Differenz von 1,5% und eine durchschnittliche von 0,9% ergibt. — Aus diesen Daten sieht man aber auch, dass sich Li_2O den Alkalien ähnlich verhält, d. h. eine grosse Wärmeausdehnung verursacht, es gehört also keineswegs zu den gerüstbildenden Oxyden, obzwar Li^+ in Viererkoordination im Li_2SiO_3 auftritt [15].

Betrachten wir die Ausdehnung von MgO enthaltenden Gläsern, so sehen wir, dass MgO die Ausdehnung verringert.

Tabelle 8

Wärmeausdehnung von Na₂O—MgO—SiO₂-Gläsern (25—90°) [16]

SiO ₂ %	MgO%	Na ₂ O%	10 ⁸ α		Diff.%
			ber.	gem.	
74,07	1,10	24,23	1104	1099	—0,5
75,00	2,49	22,12	1005	1013	+0,8
75,19	4,20	19,83	895	920	+2,8
77,09	6,10	16,05	784	773	—1,4
76,86	7,46	14,55	710	708	—0,3
78,28	9,30	11,76	594	598	+0,7

Wir benützen für α eine Gleichung

$$10^8\alpha = 35(\text{Na}_2\text{O}) - 8(\text{MgO}) + 260$$

und erhalten damit eine maximale Abweichung von 2,8% und eine durchschnittliche von 1,3%.

Die wichtigen Natronkalksilikatgläser zeigen, dass CaO einen positiven Beitrag zur Wärmeausdehnung liefert.

Tabelle 9

Wärmeausdehnung von Na₂O—CaO—SiO₂-Gläsern (0—75°) [17]

SiO ₂ %	CaO%	Na ₂ O%	10 ⁸ α		Diff.%
			gem.	ber.	
75,94	12,04	12,00	744	755	+1,5
75,25	9,37	15,38	844	850	+0,7
74,70	6,91	18,39	916	927	+1,2
74,75	4,80	19,91	998	960	—3,8
74,65	2,69	22,66	1054	1034	—1,9
76,00	12,26	11,74	723	749	+3,6
75,80	10,21	13,99	796	807	+1,3
81,19	8,07	10,52	658	664	+0,9
74,07	10,01	15,45	858	855	—0,3
70,27	14,08	15,49	898	897	—0,1
72,87	10,06	16,96	895	910	+1,7
70,64	14,41	15,00	874	884	+1,1

Die Gleichung

$$10^8\alpha = 35(\text{Na}_2\text{O}_3 + 10(\text{CaO}) + 215$$

gestattet eine Berechnung der Werte von α mit einer maximalen Abweichung von 3,8%, wobei die durchschnittliche Abweichung 1,5% beträgt.

Die Ergebnisse einer anderen Messreihe finden sich in der folgenden Tabelle.

Tabelle 9/a

Wärmeausdehnung von $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ -Gläsern (25–90°) [18]

SiO ₂ %	Na ₂ O%	CaO%	10 ³ α		Diff.%
			gem.	ber.	
73,92	23,80	1,50	1106	1073	–3,0
74,08	23,00	2,61	1065	1056	–0,8
74,07	21,50	3,81	1021	1015	–0,6
73,78	20,87	4,50	988	997	+0,9
74,41	17,20	7,45	911	902	–1,0
74,99	16,00	8,16	870	867	–0,3
74,94	14,88	9,36	844	840	–0,5
74,59	14,22	10,38	810	826	+2,0
74,93	13,02	11,68	769	798	+3,8
66,71	12,72	18,17	882	853	–3,3
69,73	11,22	17,38	801	792	–1,1

Hier wurde die additive Konstante zu 225 angenommen; die berechneten Werte zeigen eine maximale Abweichung von 3,8% und eine mittlere von 1,6%.

Barium hat eine mit dem Kalzium vergleichbare positive Wirkung.

Tabelle 10

Wärmeausdehnung von $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{SiO}_2$ -Gläsern (25–90°) [19]

SiO ₂ %	BaO%	Na ₂ O%	10 ³ α		Diff.%
			gem.	ber.	
72,86	3,03	23,30	1102	1099	–0,3
71,46	5,98	20,95	1068	1077	+0,8
70,83	8,59	21,11	1048	1033	–1,4
68,72	11,07	19,49	1034	1053	+1,8
68,33	14,16	17,39	1001	988	–1,3
66,33	17,28	15,89	950	961	+1,1
64,94	19,38	14,98	956	938	–1,9
63,18	22,37	12,52	888	877	–1,2
62,67	24,25	11,72	884	864	–2,2

Die Rechnung wurde mit der Gleichung

$$10^3\alpha = 35(\text{Na}_2\text{O}) + 8(\text{BaO}) + 260$$

durchgeführt; der maximale Fehler ist 2,2% und der durchschnittliche 1,3%. Bleioxyd wirkt noch weniger als Bariumoxyd.

Tabelle 11
Wärmeausdehnung von Na_2O — PbO — SiO_2 -Gläsern [20]

SiO ₂ %	PbO%	Na ₂ O%	10 ³ α		Diff. %
			gem.	ber.	
51,21	41,83	5,61	705	715	+1,4
52,61	39,24	6,90	729	748	+2,6
53,58	37,45	7,88	761	773	+1,6
54,10	36,60	8,27	781	783	+0,3
54,84	33,96	10,02	844	831	-1,5
55,87	31,57	11,35	880	864	-1,8
58,52	28,01	12,40	903	884	-2,2
60,30	24,33	13,83	934	915	-2,1
61,67	22,94	14,06	929	916	-1,4
65,95	16,35	16,34	966	964	-0,2

Hier wurde mit der Gleichung

$$10^3\alpha = 35(\text{Na}_2\text{O}) + 6(\text{PbO}) + 280$$

gerechnet, die maximale Abweichung beträgt 2,6%, die durchschnittliche 1,5%.

Untersuchen wir zinkoxydhaltige Natrongläser, so ergibt sich, das ZnO keine Wirkung auf die Wärmeausdehnung ausübt.

Tabelle 12
Wärmeausdehnung von Na_2O — ZnO — SiO_2 -Gläsern (25—90°) [21]

SiO ₂ %	Na ₂ O%	ZnO%	10 ³ α		Diff. %
			gem.	ber.	
74,09	24,12	1,29	1081	1090	+0,8
73,48	21,95	3,51	1016	1018	+0,2
73,52	20,69	4,55	959	974	+1,6
73,36	19,52	6,12	917	932	+1,6
75,06	17,12	6,70	842	848	+0,7
72,11	17,28	9,24	875	854	-2,4
72,46	15,46	11,13	779	790	+1,4

Die Gleichung ist

$$10^8\alpha = 35(\text{Na}_2\text{O}) + 250,$$

und die Rechnung zeigt eine maximale Abweichung von 2,4%, während die durchschnittliche Differenz 1,2% beträgt.

Eine andere Serie solcher Gläser wurde zwischen 20—100° gemessen; hier muss die additive Konstante etwas modifiziert werden.

Tabelle 13

Wärmeausdehnung von Na_2O — ZnO — SiO_2 -Gläsern (20—100°) [22]

SiO ₂ %	Na ₂ O%	ZnO%	10 ⁸ α		Diff.%
			gem.	ber.	
59,7	32,9	5,8	1451	1440	—0,8
59,9	27,6	11,9	1257	1255	—0,2
59,1	21,6	17,4	1085	1046	—3,6
59,1	16,5	23,8	873	867	—0,7
58,8	10,9	29,7	632	672	+3,2

Hier haben wir die Gleichung

$$10^8\alpha = 35(\text{Na}_2\text{O}) + 290,$$

welche eine maximale Abweichung von 3,6% und eine durchschnittliche von 1,7% ergibt.

Das vierwertige Titan hat keinen Einfluss auf die Wärmeausdehnung, wie dies aus Tabelle 14 ersichtlich ist.

Tabelle 14

Wärmeausdehnung von Na_2O — TiO_2 — SiO_2 -Gläsern (25—90°) [23]

SiO ₂ %	NaO ₂ %	TiO ₂ %	10 ⁸ α		Diff.%
			gem.	ber.	
73,42	23,68	1,94	1035	1019	—1,5
72,88	23,16	3,01	990	1000	+1,0
72,82	21,82	4,95	903	954	+5,6
73,30	18,78	6,88	874	846	—3,2
72,61	16,31	10,03	807	761	—5,6
72,41	11,90	14,91	619	606	—2,1

In diesem Fall kann dieselbe Gleichung benützt werden, die für einfache Natronsilikatgläser gilt; die maximale Abweichung beträgt 5,6% und die durchschnittliche 3,3%.

Bei zirkoniumdioxydhaltigen Gläsern muss man eine geringe negative Korrektur in der Gleichung anwenden:

$$10^8\alpha = 35(\text{Na}_2\text{O}) - 6(\text{ZrO}_2) + 255;$$

man erhält auf diese Weise eine maximale Differenz von 2,8% und eine durchschnittliche von 1,2%.

Tabelle 15
Wärmeausdehnung von $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2$ -Gläsern (25—90°) [24]

SiO ₂ %	Na ₂ O%	ZrO ₂ %	10 ⁸ α		Diff.%
			gem.	ber.	
73,77	24,70	0,95	1106	1114	+0,7
74,14	22,60	2,67	1028	1030	+0,2
72,80	22,15	3,54	1006	1009	+0,3
72,88	20,69	4,67	961	952	+0,9
72,96	20,19	5,39	935	928	-0,8
71,89	19,32	6,97	885	889	+0,4
71,97	18,90	8,25	844	867	+2,7
72,10	16,89	10,33	808	785	-2,8
71,01	22,45	5,35	1015	1010	-0,5
65,59	21,40	11,13	935	936	+0,1
61,10	21,75	15,15	910	925	+1,6
56,38	21,09	20,59	859	870	+1,1
75,00	18,74	5,80	871	875	+0,5
69,32	18,42	11,73	801	810	+1,1
65,08	18,78	14,80	845	822	-2,7

Leider haben wir keine Daten für Kaligläser, die eine dritte Komponente enthalten. Dagegen gibt es Daten für vier- und fünfkomponentige Gläser. Diese zeigen, dass die Faktoren, die oben für die dreikomponentigen Gläser angegeben wurden, ohne weiteres für mehrkomponentige Gläser gültig bleiben. Natürlich gelten sie nur bis zu gewissen Grenzen; sie können z. B. auf ein 80% PbO enthaltendes, natronfreies Glas nicht mehr angewandt werden. Im folgenden führen wir die zur Verfügung stehenden Daten von vier- und fünfkomponentigen Gläsern an. Die Ausdehnung eines MgO- und CaO-haltigen Natronglases kann durch die Gleichung

$$10^8\alpha = 35(\text{Na}_2\text{O}) - 8(\text{MgO}) + 10(\text{CaO}) + 220$$

ausgedrückt werden, die eine maximale Differenz von 3,1% und eine durchschnittliche von 1,8% liefert.

Tabelle 16

Wärmeausdehnung von Na₂O—MgO—CaO—SiO₂-Gläsern (25—90°) [25]

SiO ₂ %	Na ₂ O%	MgO%	CaO%	10 ⁸ α		Diff. %
				gem.	ber.	
74,76	14,84	1,64	7,52	781	802	+2,6
74,74	14,98	2,58	6,43	779	789	+1,3
75,58	14,48	3,66	5,48	775	751	-3,1
76,32	14,58	4,10	3,82	746	735	-1,5
76,00	14,98	4,85	3,14	739	737	-0,3

In eisenhaltigen Gläsern kommen immer FeO und Fe₂O₃ nebeneinander vor; solche Natrongläser sehen wir in der folgenden Tabelle.

Tabelle 17

Wärmeausdehnung von Na₂O—FeO—Fe₂O₃—SiO₂-Gläsern [26]

SiO ₂ %	Na ₂ O%	FeO%	Fe ₂ O ₃ %	10 ⁸ α		Diff. %
				gem.	ber.	
72,18	23,80	0,63	2,21	1050	1071	+2,6
71,33	21,36	0,84	4,84	990	996	+0,2
69,02	22,36	1,05	6,52	999	1038	+3,9
70,00	17,38	1,05	9,95	862	878	+2,2
69,25	17,20	1,89	10,16	833	872	+3,9
66,63	15,34	1,78	15,42	839	828	-1,3
65,64	14,46	4,20	15,03	769	796	+3,5
63,72	13,66	3,88	17,19	799	777	-2,8
63,69	11,54	3,36	20,50	739	718	-2,8
62,97	10,64	3,99	21,90	673	691	+2,6

Man kann die gefundenen Ausdehnungskoeffizienten durch die Gleichung

$$10^8\alpha = 35(\text{Na}_2\text{O}) + 4(\text{Fe}_2\text{O}_3) + 230$$

ausdrücken, wobei der maximale Fehler 3,9% und der durchschnittliche 2,6% beträgt. Ferrooxyd übt also praktisch keinen Einfluss auf die Wärmeausdehnung aus.

Magnesiumoxyd und Zirkoniumdioxid enthaltende Gläser können auch mit den oben gefundenen Faktoren berechnet werden.

Tabelle 18

 Wärmeausdehnung von $\text{Na}_2\text{O—MgO—ZrO}_2\text{—SiO}_2\text{—Gläsern (25—90°) [24]$

SiO ₂ %	Na ₂ O%	MgO%	ZrO ₂ %	10 ⁶ α		Diff. %
				gem.	ber.	
72,77	20,42	3,24	—	939	943	+0,4
72,42	18,50	4,96	1,83	871	850	—2,4
73,15	18,40	3,46	3,74	863	856	—0,8
72,36	19,11	1,83	5,95	849	871	+2,6
71,34	18,82	0,23	8,01	848	863	+1,8
74,58	20,00	2,56	2,24	910	922	+1,3

Die Gleichung ist

$$10^6\alpha = 35(\text{Na}_2\text{O}) - 8(\text{MgO}) - 6(\text{ZrO}_2) + 255,$$

die maximale Abweichung beträgt 2,6% und die durchschnittliche 1,6%.
Fünfkomponentige Gläser finden sich in Tabelle 19.

Tabelle 19

 Wärmeausdehnung von $\text{Na}_2\text{O—K}_2\text{O—CaO—B}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2\text{—Gläsern (25—90°) [27]$

SiO ₂ %	B ₂ O ₃ %	Na ₂ O%	K ₂ O%	CaO%	10 ⁶ α		Diff. %
					gem.	ber.	
75,82	—	6,86	7,90	8,56	802	778	—3,0
75,38	0,66	6,84	8,02	8,52	795	780	—1,9
73,38	2,05	6,14	9,38	8,40	785	795	+1,2
69,06	5,44	7,54	8,22	8,64	746	751	+0,8
68,20	7,90	7,00	7,56	8,40	734	709	—3,4
66,50	9,58	7,04	7,40	8,72	714	710	—0,5
64,58	10,78	7,50	7,42	8,60	701	725	+3,4
62,42	13,65	6,26	8,06	8,90	693	705	+1,7
56,76	19,43	7,38	7,14	8,54	695	713	+2,6
53,26	22,54	6,74	6,98	9,10	694	692	—0,3
49,50	25,70	7,00	7,50	9,08	700	716	+2,3
41,98	33,79	6,52	7,38	8,56	739	691	—6,5

Die Rechnung kann mit Hilfe der Gleichung

$$10^8\alpha = 35(\text{Na}_2\text{O}) + 10(\text{K}_2\text{O}) + 10(\text{CaO}) + 215$$

erfolgen, solange der Anteil des Bortrioxys nicht über 2,5% liegt; ist er grösser, so wird die additive Konstante 190. Man erhält eine durchschnittliche Abweichung von 1,9% und eine maximale von 3,4%, bis zu etwa 30% B_2O_3 ; darüber hinaus werden die Abweichungen grösser.

Es stehen auch Messungen der Ausdehnungskoeffizienten von industriellen Gläsern zur Verfügung. Man muss zu diesen bemerken, dass die Temperaturgrenzen oft nicht genügend sicher bekannt sind, und daher nehmen wir im allgemeinen die Grenzen 20—100° an. Zwischen anderen Grenzen wird man naturgemäss andere additiven Konstanten benützen.

Von WINKELMANN und SCHOTT [1] wurden bereits zahlreiche industrielle Gläser untersucht, deren Zusammensetzungen sie auch bestimmten. Aus ihren Messungen haben sie Faktoren zur Berechnung von α abgeleitet, die aber keine sehr gute Annäherung erlauben; von späteren Autoren wurden diese vielfach modifiziert.

Wir benützen die verallgemeinerte Gleichung

$$10^8\alpha = 35(\text{Na}_2\text{O}) + 30(\text{K}_2\text{O}) - 8(\text{MgO}) + 10(\text{BaO}) + 6(\text{PbO}) + 10(\text{Fe}_2\text{O}_3) - 6(\text{ZrO}_2) + A,$$

wo für die additive Konstante A folgende Werte gelten:

bei Bleigläsern (>5% PbO)	280,
bei Ba-Gläsern (>50 BaO)	220,
bei Zn-Gläsern (>5% ZnO)	250 und
bei weniger als 5% obiger Oxyde enthaltenden Gläsern	200.

Zuerst ziehen wir PbO, dann BaO und zuletzt ZnO in Betracht; wenn also ein Glas z. B. 8% PbO und 6% BaO enthält, so wird die Konstante 280; bei 4% PbO und 7% ZnO 250 usw.

Wir sehen, dass man mit den für drei- und vierkomponentigen Gläsern gefundenen Faktoren eine bessere Übereinstimmung als mit den alten Faktoren von WINKELMANN und SCHOTT erhält; mit den neuen Faktoren ergibt sich eine maximale Differenz von 4,8% und im Mittel 2,4%. Nur bei einem Glas, das mehr als 30% B_2O_3 enthält, ergibt sich eine Differenz von 6,1%.

Eine andere Serie wurde von PETERS und CRAGOE gemessen, hier sind aber die Temperaturgrenzen sehr verschieden, nämlich von etwa 20° bis 402—513°. Wir benützen hier grössere additive Konstanten und zwar für gewöhnliche Gläser 400, für Blei- und Borosilikatgläser (mit weniger als 6% B_2O_3) 380 und für mehr als 6% B_2O_3 enthaltende Gläser 300. Die Faktoren der Oxyde bleiben dieselben.

Tabelle 20

Wärmeausdehnung der Gläser von WINKELMANN und SCHOTT [1]

SiO ₂ %	B ₂ O ₃ %	Al ₂ O ₃ %	Na ₂ O%	K ₂ O%	CaO%	BaO%	ZnO%	PbO%	10 ⁶ α		Diff.%
									gem.	ber.	
51,3	14	4,5	—	—	—	25	5	—	457	470	+2,8
32,8	31	7	1	3	—	—	—	25	523	555	+6,1
72	12	5	11	—	—	—	—	—	590	585	—0,8
45,2	—	0,5	0,2	7,5	—	—	—	46,4	787	790	+0,4
54,3	1,5	—	3	8	—	—	—	33	793	823	+3,8
48,8	3	—	1,0	7,5	—	29	10,3	—	793	770	—2,9
68,3	10	—	10	9,5	—	—	2	—	797	835	+4,8
28,4	—	—	—	2,5	—	—	—	69	803	769	—4,2
67,5	2	2,5	14	—	7	—	7	—	803	810	+0,9
69,1	2,5	—	4	16	8	—	—	—	883	900	+1,9
51,7	—	—	1,5	9,5	—	20	7	10	900	878	—2,4
68,2	—	—	16,5	—	—	—	2	13,1	903	935	+3,5
68,1	3,5	—	5	16	—	—	7	—	917	905	—1,3
73,2	—	—	18,5	—	8	—	—	—	967	928	—4,2
65,5	2,5	—	5	15	—	9,6	2	—	963	941	—1,9
64,3	1,5	—	3	20	11	—	—	—	973	1015	+4,3
71,7	—	2	10	13	3	—	—	—	1000	970	—3,0
54,8	—	2,5	6	11,5	—	—	—	25	1017	985	—3,0
69,7	—	—	—	25	5	—	—	—	1017	1000	—1,7
64,3	—	2,5	9	15	9	—	—	—	1047	1055	+0,8
58,8	—	4	10	14	—	—	8	6	1080	1086	+0,6
43,0	—	4	8	11	—	—	—	34	1093	1094	+0,1
57	—	12	13	13	—	—	5	—	1123	1095	—2,7

(Der geringe Arsengehalt einiger Gläser wurde nicht beachtet.)

Bei dem zehnten Glas der Tabelle (mit 54,0% SiO₂) ist der gemessene Wert offenbar falsch, da das vorangehende Glas, dessen Zusammensetzung kaum davon abweicht, eine um mehr als 20% grössere Ausdehnung (gemessen) hat, welche gut mit dem berechneten Wert übereinstimmt. Von diesem Glas abgesehen erhalten wir eine maximale Abweichung von 3,5% und eine durchschnittliche von 1,4%. Der geringe As₂O₃- und Fe₂O₃-Gehalt einiger Gläser wurde ausser acht gelassen.

Zuletzt teile ich die Ausdehnungskoeffizienten einiger Gläser aus der Industrie mit, die zwischen 20—300° gemessen wurden; die additive Konstante beträgt bei gewöhnlichen Gläsern 300, bei hochtonerdehaltigen Gläsern 280, bei PbO-Gläsern (über 5% PbO) 360 und bei mehr als 10% B₂O₃ enthaltenden Gläsern 180.

Tabelle 21

Wärmeausdehnung der Gläser von PETERS und CRAGOE (20—402 bis 513°) [28]

SiO ₂ %	B ₂ O ₃ %	Na ₂ O%	K ₂ O%	MgO%	CaO%	BaO%	ZnO%	PbO%	10 ^a α		Diff. %
									gem.	ber.	
71,7	—	13,4	0,1	0,3	12,5	—	—	—	990	995	+0,7
72,0	—	16,2	0,3	—	10,2	—	—	—	1080	1074	—0,6
72,0	—	13,7	—	—	12,4	—	—	—	1010	1004	—0,6
72,5	—	13,8	0,2	—	11,5	—	—	—	990	1004	+1,4
71,3	—	10,4	0,4	—	14,7	—	—	—	940	923	—1,8
44,3	—	3,5	5,0	—	3,0	—	—	44,0	970	946	—2,5
58,8	1,7	1,7	8,3	—	—	14,3	2,5	12,7	880	908	+3,5
47,6	4,0	2,0	6,0	—	—	29,2	9,9	—	900	922	+2,4
53,9	—	1,0	7,6	—	2,0	—	—	35,2	880	874	—0,7
54,0	—	1,0	6,0	—	2,0	—	—	36,7	700	837	+19,6
68,5	3,5	12,0	5,0	—	—	9,7	1,0	—	1020	1028	+0,8
67,0	3,5	12,0	5,0	—	—	10,6	1,5	—	1040	1035	—0,5
66,5	7,8	9,8	5,9	—	—	7,8	2,0	—	900	898	—0,2
74,0	—	17,1	—	3,1	5,8	—	—	—	1070	1055	—1,4
74,3	—	17,2	—	3,0	5,5	—	—	—	1030	1055	+2,4
74,0	—	16,1	—	2,7	7,2	—	—	—	1020	1034	+1,4

Tabelle 22

Die Wärmeausdehnung einiger industrieller Gläser (20—300°)

SiO ₂ %	B ₂ O ₃ %	Al ₂ O ₃ %	Na ₂ O%	K ₂ O%	MgO%	CaO%	BaO%	PbO%	10 ^a α		Diff. %
									gem.	ber.	
73,0	14,0	1,7	4,4	—	—	—	—	5,7	360	368	+2,2
80,0	13	2	4	—	—	—	—	—	330	320	—3,0
74,6	18	1,0	4,2	1,7	—	0,3	—	—	370	381	+3,0
77,3	12,8	1,7	1,4	6,6	—	—	—	—	413	427	+3,4
58,5	3	22,4	—	0,8	8,9	6,3	—	—	370	367	—0,8
51,3*	1,0	25,3	—	—	4,2	8,3	5,3	—	415	416	+0,2
67,5	22	2	6,5	2	—	—	—	—	460	467	+1,8
70,5	—	1,0	16,0	1,0	3,9	5,4	2,0	—	890	934	+4,9
55,6	—	—	4,0	8,0	—	—	—	32,4	920	934	+1,5
62,09	—	0,60	6,7	8,26	—	—	—	21,75	960	973	+1,4
57,4	—	1,3	3,9	7,6	—	—	—	29,3	900	900	±0
53,9	—	1,2	5,3	7,5	—	—	3,6	28,5	990	978	—1,2
70,7	—	1,9	15,7	—	3,9	7,6	—	—	950	896	—5,7

* Dieses Glas enthält 4,6% P₂O₅, das auf die Wärmeausdehnung keinen Einfluss ausübt. (Der geringe As₂O₅- bzw. Sb₂O₅-Gehalt wurde ausser acht gelassen.)

Auch bei diesen Gläsern beträgt die maximale Abweichung nicht mehr als 5,7% und die durchschnittliche Abweichung ist 2,2%.

Die Deutung der Wärmeausdehnung

Aus den mitgeteilten Berechnungen, die etwa 230 verschiedene Gläser erfassen, lassen sich folgende Schlüsse ziehen :

1. Man kann die Wärmeausdehnung verschiedenster Gläser durch Gleichungen vom Typ

$$10^8\alpha = a(\text{Na}_2\text{O}) + b(\text{K}_2\text{O}) + c(\text{MgO}) + \dots + A$$

mit guter Annäherung berechnen, wo die in Klammer gesetzten Formeln die Prozentzahlen der betreffenden Oxyde, a , b , c usw. konstante Faktoren und A eine additive Konstante bedeuten, die vom chemischen Typ des Glases und von den Temperaturgrenzen der Messung abhängt.

2. Die Einwirkung der gerüstbildenden Oxyde (SiO_2 , B_2O_3 , BeO , Al_2O_3 , P_2O_5) äussert sich nur in der additiven Konstante A der Gleichungen.

3. Von den gerüstmodifizierenden Oxyden übt Li_2O die grösste Wirkung aus, dann folgen Na_2O und K_2O . Die zweiwertigen Ionen sind von geringerer Wirkung. Drei- und vierwertige Ionen üben nur ausnahmsweise eine Wirkung aus, die positiv oder negativ sein kann, aber in beiden Fällen gering bleibt.

Bekanntlich ist die Bindung zwischen dem Zentralion der glasbildenden Oxyde und dem Sauerstoffion sehr stark*. Die Abstände Si-O etc. werden auch bei erhöhter Temperatur kaum vergrössert und wegen der unregelmässigen Zusammenknüpfung der SiO_4 -etc.- Tetraeder können keine »kooperativen« Drehungen vorkommen, die eine bedeutende Wärmeausdehnung hervorrufen würden. Daher wäre die Wärmeausdehnung des Glasgerüsts an sich (ohne die gerüstmodifizierenden Kationen) sehr gering und für unsere Zwecke vernachlässigbar.

Dagegen werden die gerüstmodifizierenden Kationen (Alkalien, Erdalkalien usw.) eine Wärmebewegung ausführen, die wegen ihrer schwachen Bindung sehr intensiv ist ; je leichter das Ion und je schwächer seine Bindung ist, desto intensivere Schwingungen wird es ausführen. Es ist zu erwarten, dass die intensivere Wärmebewegung eine Verlängerung des Abstandes M-O (die die Schwächung der Bindung bedeutet) hervorrufen wird. Man findet im allgemeinen, dass die Zusammenwirkung von Ionengewicht und Ionenradius die Einwirkung eines Ions auf die Wärmeausdehnung bestimmt. Die mehr-

* Die Bindungsstärke allein liefert aber keine Erklärung für die Glasbindung ; auch Bindungen S—O und Cl—O sind sehr stark, es gibt aber keine Sulfat- oder Perchloratgläser.

wertigen Kationen üben wegen der stärkeren Anziehung zwischen dem Kation und dem O^{2-} -Ion eine weit geringere Wirkung aus, so ist z. B. die von Titan zu vernachlässigen, die von Zirkonium sogar negativ.

Nach der Theorie von DEBYE wird die Wärmeausdehnung durch die Anharmonizität der Schwingungen verursacht.

Zusammenfassend kann man sagen, dass die neuen Gleichungen es gestatten, die Berechnung der Wärmeausdehnung mit einer die bisherige übertreffenden Genauigkeit für Gläser im Zusammenhang mit ihrer chemischen Zusammensetzung auszuführen. Darüber hinaus wird die verschiedenartige Rolle der gerüstbildenden und gerüstmodifizierenden Ionen bzw. Oxyde im Glas durch diese Gleichungen geklärt.

LITERATUR

1. A. WINKELMANN und O. SCHOTT, *Ann. Phys.*, **51**, 735, 1894.
2. S. ENGLISH, W. E. S. TURNER, *J. Am. Ceram. Soc.*, **10**, 551, 1927 ; **12**, 760, 1929.
3. P. GILARD und L. DUBRUL, *Verr. silicat. ind.*, **5**, 122, 1934.
4. H. H. BLAU, *J. Soc. Glass Techn.*, **35**, 304, 1951.
5. F. P. HALL, *J. Am. Ceram. Soc.*, **13**, 182, 1930.
6. R. SCHMIDT, *Der praktische Glasschmelzer*, 5. Aufl. Fachbuchverlag, Leipzig, 1953 ; S. 133.
7. A. COUSEN und W. E. S. TURNER, *J. Soc. Glass Techn.*, **12**, 169, 1928.
8. S. ENGLISH und W. E. S. TURNER, *J. Soc. Glass Techn.*, **5**, 121, 1921.
9. E. RENCKER, *C. r.* **197**, 840, 1933.
10. S. ENGLISH und W. E. S. TURNER, *J. Soc. Glass Techn.*, **7**, 155, 1923.
11. R. WENIG und E. ZSCHIMMER, *Sprechsaal*, **62**, 855 ; 874 ; 889 ; 1929.
12. V. DIMBLEBY, S. ENGLISH, F. W. HODKIN und W. E. S. TURNER, *J. Soc. Glass Techn.*, **8**, 173, 1924.
13. S. ENGLISH und W. E. S. TURNER, *J. Soc. Glass Techn.*, **5**, 183, 1921.
14. C. E. BRACKBILL, H. A. MCKINSTRY und F. A. HUMMEL, *J. Am. Ceram. Soc.*, **34**, 107, 1951.
15. H. SEEMANN, *Acta Cryst.*, **9**, 251, 1956.
16. S. ENGLISH und W. E. S. TURNER, *J. Soc. Glass Techn.*, **4**, 115, 1920.
17. E. SEDDON, W. E. S. TURNER und F. WINKS, *J. Soc. Glass Techn.*, **18**, 5, 1934.
18. S. ENGLISH und W. E. S. TURNER, *J. Soc. Glass Techn.*, **4**, 126, 1920.
19. S. ENGLISH und W. E. S. TURNER, *J. Soc. Glass Techn.*, **11**, 425, 1927.
20. J. MORI, *J. Japan. Cer. Ass.*, **368**, 176, 1923.
21. S. ENGLISH, W. E. S. TURNER und F. WINKS, *J. Soc. Glass Techn.*, **12**, 287, 1928.
22. L. D. FETTEROLF und C. W. PARMELEE, *J. Am. Ceram. Soc.*, **12**, 193, 1929.
23. A. R. SHEEN und W. E. S. TURNER, *J. Soc. Glass Techn.*, **8**, 187, 1924.
24. V. DIMBLEBY, S. ENGLISH, E. M. FIRTH, F. W. HODKIN und W. E. S. TURNER, *J. Soc. Glass Techn.*, **11**, 52, 1927.
25. S. ENGLISH und W. E. S. TURNER, *J. Soc. Glass Techn.*, **6**, 228, 1922.
26. S. ENGLISH, H. W. HOWES, W. E. S. TURNER und F. WINKS, *J. Soc. Glass Techn.*, **12**, 31, 1928.
27. W. E. S. TURNER und F. WINKS, *J. Soc. Glass Techn.*, **9**, 389, 1925.
28. C. G. PETERS und C. H. CRAGOE, *J. Optic. Soc. Am.*, **4**, 105, 1920.

СВЯЗЬ МЕЖДУ СТРУКТУРОЙ И ФИЗИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ СТЕКЛА

III. Термическое расширение стекла

И. НАРАИ—САБО

Резюме

1. Результаты существующих измерений коэффициента термического расширения стекол с известным составом обрабатываются с помощью линейных уравнений; эти уравнения отличаются от других известных уравнений существенно тем, что образующие решетку оксиды SiO_2 и B_2O_3 не принимают участие в расширении, т. е. им соответствует фактор, равный нулю. Термическое расширение в таком понятии происходит практически только из-за наличия скелетомодифицирующих ионов, главным образом щелочных.
2. В уравнениях имеется аддитивная постоянная, определенная типом стекла.
3. Различия между измеренными и вычисленными на основании этих уравнений коэффициентами расширения составляют в среднем около 1—3 процента, т. е. значительно меньше чем между вычисленными с помощью других известных уравнений, которые впрочем были применимы только к определенным сортам стекол.
4. Кратко дискутируется связь между термическим расширением и свойствами скелета стекла.