

Deutsche Gesellschaft für angewandte Chemie.

Sitzungsberichte der Bezirksvereine.

Hamburger Bezirksverein.

In der am 31. September a. c. gemeinschaftlich mit dem Chemikerverein abgehaltenen Sitzung hielt **Dr. H. Gilbert** einen Vortrag

Über das Vorkommen von Chrom und Jod in Phosphaten.

Der Vortragende sprach zunächst über das Los Roques-Phosphat, welches von den Los Roques-Inseln, einer Inselgruppe des Caraibischen Meeres, stammt. Das Phosphat ist von felsartiger Beschaffenheit und die darin enthaltene Phosphorsäure ausschliesslich an Eisenoxyd, Thonerde und Chromoxyd gebunden, welchem letzteren das Phosphat seine grüne Farbe verdankt. Die Analyse ergab:

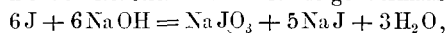
21,38	Proc. Wasser,
23,89	Eisenoxyd,
12,33	Thonerde,
0,75	Chromoxyd,
2,07	Kieselsäure,
38,55	Phosphorsäure,
1,03	Unbestimmtes und Verlust.

Aus der Analyse berechnet sich die Formel $R_2O_3 \cdot P_2O_5 + 4H_2O$, worin für R_2O_3 Eisenoxyd, Thonerde und Chromoxyd in gegenseitiger äquivalenter Vertretung vorhanden sind. Als Mineralspecies ist das Phosphat dem Barrandit und Redontit sehr ähnlich, von welchen es sich im Wesentlichen nur durch das merkwürdige Auftreten von Chromoxyd unterscheidet. Man hat sich schon wiederholt bemüht, dieses Phosphat wegen seines Reichthums an Phosphorsäure für die Landwirthschaft nutzbar zu machen, da es aber nicht möglich ist, ein Superphosphat in ähnlicher Weise wie aus Kalkphosphaten durch Aufschliessen mit Schwefelsäure daraus darzustellen, so versuchte man dasselbe auf's Feinste gemahlen, ähnlich wie Thomasphosphatmehl, direct zur Anwendung zu bringen, aber wegen seiner Unlöslichkeit mit gänzlich negativem Erfolge. Behandelt man das Phosphatpulver, welches ein Sieb von 5000 Maschen auf 1 qcm passirt hat, mit destillirtem Wasser und leitet durch das aufgeschlämmte Phosphat mehrere Tage lang einen continuirlichen Strom von Kohlensäure, so findet man nach dem Abfiltriren nur Spuren von Phosphorsäure in der wässrigen Lösung. Auch nach Petermann's Methode mit citronensaurem Ammoniak behandelt, gehen nur äusserst geringe Mengen von Phosphorsäure in Lösung. Um die Phosphorsäure dieses Phosphats in die sog. citrat- oder bodenlösliche Form überzuführen, löst man dasselbe mit einer Mineralsäure, präcipitirt mit einem Alkali und trocknet das Präcipitat bei einer 100° nicht überschreitenden Temperatur.

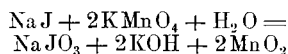
Bezüglich des Vorkommens von Jod in Mineralien wies der Vortragende auf die ausserordentlich weite Verbreitung dieses Körpers in Phosphaten hin. So hat man in den Phosphaten von Sombbrero und Estremadura, im Amberger Phosphorit und dem französischen Lot-Phosphat Jod beobachtet, Steffens stellte es im Curaçao-Phosphat fest (Z. anal. 1880) und Sandberger im Staffelit von

Brilon in Westfalen und im Osteolith des Basaltes vom Kreuzberg in der Rhön (Jahrb. f. Mineral. 1887).

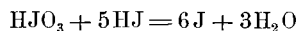
In neuerer Zeit fand der Vortragende, dass das Jod auch ein ganz regelmässiger Bestandtheil des Florida-Phosphats und des Aruba-Phosphats ist. Beide Phosphate werden in grossen Quantitäten für die Superphosphat-Fabrikation importirt, das Florida-Phosphat von Florida in Nordamerika, das Aruba-Phosphat von der Aruba-Insel im Caraibischen Meer. Der Nachweis des Jods in diesen Phosphaten gelingt sehr leicht, wenn man die beim Mischen derselben mit concentrirter Schwefelsäure auftretenden violetten Dämpfe auf Stärke wirken lässt; aspirirt man diese Gase durch Schwefelkohlenstoff oder Chloroform, so gibt sich die Gegenwart des Jods ebenfalls sofort durch die violette Färbung dieser Flüssigkeiten kund. Zur quantitativen Bestimmung des Jods wurde das Phosphat mit einer überschüssigen Menge Schwefelsäure von 1,84 spec. Gew. zersetzt, das Gemisch unter Durchleiten eines Luftstroms auf etwa 200° erhitzt und die entweichenden Gase in Natronlauge geleitet. Nach Beendigung des Versuchs wurde das gebildete Jodnatrium durch Erhitzen mit Permanganatlösung oxydirt, die angesäuerte Flüssigkeit mit Jodkalium versetzt und das freigewordene Jod mit unterschwelligsaurem Natron titirt. Die in Betracht kommenden Reactionen verlaufen folgendermassen:



ferner



und



und ist somit $\frac{1}{6}$ des abgeschiedenen Jods in Rechnung zu stellen. In dieser Weise wurde im sog. Florida-Rock-Phosphat ein Gehalt von 0,014 Proc. Jod ermittelt. Eine ausführliche Analyse dieses Phosphats (Durchschnittsprobe aus einer Schiffsladung) ergab folgende Zusammensetzung:

0,65	Proc. Wasser (bei 100°),
2,84	Wasser (durch Glühen),
49,19	Kalk,
0,24	Magnesia,
1,03	Eisenoxyd,
1,50	Thonerde,
3,55	Kieselsäure,
2,06	Kohlensäure,
0,19	Schwefelsäure,
35,73	Phosphorsäure,
3,88	Fluor (direct nach Penfield bestimmt),
0,01	Jod,
0,76	Verlust und Unbestimmtes,
101,63	
ab 1,63	Sauerstoff für Fluor und Jod,
100,00	

Der Vortragende legte ausser den besprochenen chrom- und jodhaltigen Phosphaten noch ein aus einer Düngerfabrik stammendes Siliciumeisenfluorür, $SiFeF_6$, vor, ein hellgrünes Salz, welches daselbst durch die Einwirkung von Fluorgasen auf ein eisernes Abzugrohr entstanden war. Die Entstehung dieses Salzes findet seine Erklärung durch

die in der Superphosphatfabrikation verwendeten Phosphate, welche fast ausnahmslos mehr oder minder grosse Mengen von Fluor- und Siliciumverbindungen enthalten und bei der Aufschliessung mit Schwefelsäure Fluorsilicium und Kieselfluorwasserstoffsäure entwickeln. Die letztere corrodirt Eisen unter Bildung von Siliciumeisenfluorür und Wasserstoff.

Hierauf sprach **Dr. Glinzer**

Über die Arbeiten des glastechnischen Laboratoriums in Jena.

Die ausserordentlich erfolgreichen Neuerungen, welche auf dem Gebiete der Erzeugung wissenschaftlich und technisch werthvoller Gläser im letzten Jahrzehnt von Jena ausgingen, sind nur möglich gewesen durch eine wesentliche Erweiterung des Kreises der Hauptcomponenten des Glases, als welche man bekanntlich ausser Kieselsäure nur noch die Basen Natron, Kali, Kalk und Bleioxyd anzusehen gewohnt war. Man hat sich in Jena zunächst durch die stark hygroscopischen Eigenschaften der bisher bekannten Borat- und Phosphatgläser nicht abschrecken lassen und ist so glücklich gewesen, durch gleichzeitige Einführung von neuen Basen gerade die Borsäure und die Phosphorsäure in erheblichen Mengen (bis 64 bez. 70,5 Proc.) dauerhaften Gläsern einzuverleiben. Im Ganzen haben sich die Versuche auf nicht weniger als 28 weitere Grundstoffe ausser den obigen fünf (Si, Na, K, Ca, Pb) erstreckt, nämlich auf B, P, Li, Mg, Zn, Cd, Ba, Sr, Al, Be, Fe, Mn, Ce, Di, Er, Ag, Hg (!), Tl, Bi, Sb, As, Mo, Ni, Wo, Sn, Ti, Ur, F, von denen sämmtlich es gelang, beträchtliche Mengen (nicht unter 10 Proc.) im Glase festzuhalten und ihre spezifische Einwirkung auf gewisse Eigenschaften des Glases eingehend zu studiren. Wenn auch mancher werthvolle Fingerzeig wegen verschiedener Umstände (intensiver Färbung, Kostspieligkeit u. dgl.) nicht verfolgt werden konnte, wurde doch durch die Untersuchungen eine sichere Grundlage für diese in verschiedenen Richtungen sich erstreckenden Arbeiten gewonnen. Diese gruppiren sich nun im Wesentlichen um zwei Eigenschaften des Glases: seine optische Wichtigkeit und sein thermisches Verhalten. Die Besprechung der letzteren wird hier vorweggenommen mit Bezug auf die nachstehende, nach diesem Gesichtspunkt geordnete Tafel, welche grösstentheils aus Schott: Über die Ausdehnung von Gläsern und über Verbundglas, Verh. d. Ver. f. Gewerbebeiss 1892 S. 161, entnommen ist.

Während bisher ausschliesslich von Régnault Untersuchungen über die Ausdehnung von einigen Gläsern in Beziehung zu ihrer chemischen Zusammensetzung bekannt geworden waren, aus denen namentlich auch der Einfluss der Kühlungsart auf das Ausdehnungsvermögen hervorging, wurden die in Jena hergestellten Gläser in grosser Anzahl von einer Reihe von Gelehrten (Weidmann, Winkelmann, Pulfrich, Straubel) theils nach der alten bekannten Methode mit dem Gefässdilatometer, theils mit ausserordentlicher Genauigkeit mit dem neuen Abbe-Fizeau'schen Dilatometer (Wiedemann's Annalen Bd. 38, 1889 S. 453) untersucht. Hierbei wird die Vergrösserung eines sehr kurzen Glaszylinders an der Verschiebung der Interferenzstreifen gemessen, welche in einem dadurch mehr oder weniger verengten Luftkeil bei reflectirtem, monochromatischem

Licht sichtbar werden. Aus der Tabelle, einem Auszug aus über 40 Nummern, ergeben sich die ausserordentlich grossen Unterschiede. Die Grenzwerte des kubischen Ausdehnungscoefficienten, der bekanntlich das Dreifache des linearen α ist, sind 0,00001097 (für 665) und 0,00003369 (für 102^{III}), d. h. es ist die Herstellung von Gläsern gelungen, von denen das eine etwa die fast verschwindende Ausdehnung des absolut trockenen Tannenholzes ($\alpha = 0,00000355$), das andere diejenige des schmiedbaren Eisens ($\alpha = 0,0000118$) hat, während bisher für Glas $\alpha = 0,00000883$ (Kohlrausch, prakt. Phys.) angegeben wird. Zwischen den Extremen bemerkt man dann eine ziemlich gleichmässige Klimax. — Die Beziehungen zwischen chemischer Zusammensetzung und Ausdehnungsvermögen lassen allerdings keinen, den eingeführten Mengen proportionalen Einfluss, wohl aber die qualitative Bedeutung der einzelnen Componenten erkennen. In die Augen springt der grosse Einfluss der Alkalien bei Vergleichung von 665, 59^{III} und O. 118 einerseits und O. 662 und 102^{III} andererseits, ein Umstand, der mit dem unter allen festen Stoffen grössten Ausdehnungsvermögen von Natrium und Kalium ($3\alpha = 0,00021315$, bez. $= 0,00025243$) übereinstimmt. Kalk, Baryt, Zinkoxyd, Thonerde und Bleioxyd sind alle nicht von erheblichem Einfluss. P₂O₅ kommt der SiO₂ in ihren Wirkungen ziemlich nahe. Dagegen ist der Einfluss der Borsäure bei grossen Procentgehalten daran höchst auffallend, und zwar durch eine sehr starke Erniedrigung von 3α . — Von Interesse ist auch die Einwirkung der Spannung auf die Grösse der Ausdehnung, wie solches aus der Verschiedenheit von 3α für dasselbe Glas, ob es gut oder schlecht gekühlt, d. h. wenig oder stark gespannt ist, hervorgeht. Die bei 59^{III}, 16^{III} und O. 662 mitgetheilten Zahlen zeigen übereinstimmend, dass das gespannte Glas sich stärker ausdehnt als das durch gute Kühlung spannungsfreie. Daher auch die Abhängigkeit von 3α von der Form, welche dem Gegenstand gegeben wird: ob compact oder dünn u. s. w.

Den grossen Unterschied zwischen 121^{III} oder 59^{III} einerseits und 102^{III} andererseits empfiehlt Schott zu verwerthen für Volumcompensation. Würde man eine Art ringförmiges Glasgefäss herstellen, dessen cylindrische Aussenwände aus einem Glas von wesentlich anderem Ausdehnungscoefficienten als die Innenwände bestehen, so wird bei Erwärmung offenbar das Volum des ringförmigen Zwischenraums beträchtlich vergrössert oder umgekehrt verkleinert oder auch constant gehalten werden können, je nachdem man das Glas mit dem grösseren 3α aussen oder innen anordnet, bez. je nachdem man die Gläser dazu wählt. Es wird sogar nicht ausgeschlossen sein, den Innenraum der bekanntlich relativ hohen Volumvergrösserung einer im Gefäss befindlichen Flüssigkeit genau folgen zu lassen und so die Niveauhöhe unabhängig von der Temperatur constant zu erhalten.

Technisch werthvoll ist nun bereits dieser Theil der Untersuchungen nach wesentlich zwei Richtungen geworden, nämlich durch Schaffung des für Wasserstandsgläser vortrefflich sich eignenden Verbundglases (D.R.P. 61 573) und ferner durch die in hohem Grade gelungene Hebung der Thermometerindustrie.

Lfd. No.	Fabr. No.	Benennung	Chemische Zusammensetzung	Kühlungsart	Ausdehnungs- Coefficient $10^8 \cdot 3\alpha$ für 1°	Spec. Gew.	Brechungs- Coefficient n_D	$\frac{n-1}{\Delta n}$
1.	665	Zinkborat (alkalifrei)	$\text{Zn O} = 59$ $\text{B}_2 \text{O}_3 = 41$ <hr/> 100	„Feingekühlt“ im Thermo- regulator	1097	—	—	—
2.	121 III	Baryt-Boro- silicat (alkali- frei)	$\text{Ba O} = 25$ $\text{Zn O} = 5$ $\text{Al}_2 \text{O}_3 = 4,5$ $\text{Mn}_2 \text{O}_3 = 0,08$ $\text{B}_2 \text{O}_3 = 14$ $\text{Si O}_2 = 51,22$ $\text{As}_2 \text{O}_5 = 0,2$ <hr/> 100,00	An der Luft abgekühlt, stark ge- spannt	1375	2,85	—	—
3.	S. 7	Bleiboratflint	$\text{Pb O} = 32$ ohne Ca O $\text{Al}_2 \text{O}_3 = 12$ ohne Si O ₂ $\text{B}_2 \text{O}_3 = 56$ <hr/> 100	—	1610	3,17	1,61	44,3
4.	59 III	Borosilicat- Thermometer- glas	$\text{Na}_2 \text{O} = 11,00$ $\text{Al}_2 \text{O}_3 = 5,0$ $\text{Mn}_2 \text{O}_3 = 0,05$ $\text{B}_2 \text{O}_3 = 12,00$ $\text{Si O}_2 = 71,95$ <hr/> 100,00	In freier Luft gekühlt	1770	—	—	—
5.	O. 118	Silicatflintglas	$\text{K}_2 \text{O} = 6$ $\text{Na}_2 \text{O} = 0,5$ $\text{Pb O} = 46,7$ $\text{Mn}_2 \text{O}_3 = 0,05$ $\text{As}_2 \text{O}_5 = 0,2$ $\text{Si O}_2 = 47,55$ <hr/> 100,00	Feingekühlt Gewöhnliche Kühlung im Ofen	1710 2193	3,6	1,613	—
6.	16 III	Normal-Ther- mometerglas	$\text{Zn O} = 7$ $\text{Ca O} = 7$ ohne K ₂ O! $\text{Na}_2 \text{O} = 14$ $\text{B}_2 \text{O}_3 = 2$ nur Na ₂ O! $\text{Si O}_2 = 67,3$	Kühlofen	2406	—	1,527	—
	16 III		$\text{Al}_2 \text{O}_3 = 2,5$ $\text{Mn}_2 \text{O}_3 = 0,2$ <hr/> 100,0	In freier Luft abgekühlt	2440			
7.	S. 40	Mittleres Phosphat- Crown	$\text{Ba O} = 28$ $\text{P}_2 \text{O}_5 = 59,5$ $\text{Al}_2 \text{O}_3 = 8$ ohne Si O ₂ ! $\text{B}_2 \text{O}_3 = 3$ $\text{As}_2 \text{O}_5 = 1,5$ ohne Ca O! <hr/> 100,0	Feinkühlung	2613	3,07	1,559	—
8.	O. 522	Baryt- Leicht-Flint	$\text{K}_2 \text{O} = 9,5$ $\text{Na}_2 \text{O} = 1,5$ $\text{Ba O} = 20,0$ $\text{Pb O} = 10,0$	Kühlofen	2701	3,03	1,555	48,2
9.	O. 602	von ähnl. Zusammen- setzung	$\text{Zn O} = 7$ ohne Ca O! $\text{Mn}_2 \text{O}_3 = 0,05$ $\text{As}_2 \text{O}_5 = 0,3$ $\text{Si O}_2 = 51,65$ <hr/> 100,00	do.	—	3,12	1,568	53
10.	O. 662	Gew. Silicat- Crown	$\text{K}_2 \text{O} = 16$ $\text{Na}_2 \text{O} = 5$ $\text{Zn O} = 7$ $\text{As}_2 \text{O}_5 = 0,4$ $\text{Si O}_2 = 68,07$ $\text{B}_2 \text{O}_3 = 3,5$ $\text{Mn}_2 \text{O}_3 = 0,03$ <hr/> 100,00	Feinkühlung	2748	2,5	1,519	—
	do.	do.		Stark ge- spannt, weil als Gl.-Stab in freier Luft abgekühlt	2895			

Lfd. No.	Fabr.-No.	Benennung	Chemische Zusammensetzung	Kühlungsart	Ausdehnungs- Coefficient $10^8 \cdot 3 \alpha$ für 1°	Spec. Gew.	Brechungs- Coefficient n_D	$\frac{n-1}{4n}$
11.	O. 225	Leichtes Phosphat-Crown	$K_2O = 12$ $Al_2O_3 = 10$ $MgO = 4$ $B_2O_3 = 3$ $P_2O_5 = 70,5$ $As_2O_5 = 0,5$ <hr/> 100,0	Feinkühlung	2792	2,6	1,516	70
12.	S. 57	Schwerstes Bleisilicatglas	$PbO = 80$ $SiO_2 = 20$ $As_2O_5 = 0,1$ <hr/> 100,1	Kühlofen	2804	6,33!	1,963	19,7!
13.	102 III	Thonerdeglass	$K_2O \} = 26$ $Na_2O \}$ $Al_2O_3 = 12$ $ZnO = 5$ $SiO_2 = 57$ <hr/> 100	Kühlofen	3369	—	—	—

I. Verbundglas. Die Erhärtung erweichen, glühenden Glases im kälteren Medium geht schichtenweise vor sich, sodass die Innenpartien sich noch in flüssigem Zustand befinden, während die Aussenschichten bereits erstarrt sind. Ist z. B. die weiche Glasmasse zwischen kugelsegmentförmigen Metallschalen zur Linsenform gepresst, so ist durch die ungemein rasche Erstarrung der Aussenflächen Gestalt und Volum der Linse so gut wie unabänderlich gegeben. Die inneren, noch flüssigen Partien füllen eben, so lange sie flüssig sind, den Innenraum völlig ohne Spannung aus. Anders, sobald sie ebenfalls zur Erstarrung gelangen: An der Zusammenziehung (Volumverminderung) sind sie durch die Aussenhülle im Wesentlichen gehindert; folglich befindet sich diese Masse im Zustand der Spannung und zwar der Dehnung, während die Aussenschichten durch eben diese Kräfte in einem Zustand der Compression erhalten werden. Dass dies sich thatsächlich so verhält, beweist u. a. der Umstand, dass sowohl spezifisches Gewicht als Brechungsindex einer solchen rasch abgekühlten Linse vom Rand nach der Achse zu abnimmt. Ebenso ist es bei den Glasröhren, welche bekanntlich aus einem ziemlich zähflüssigen, an der Pfeife etwas aufgeblasenen Glasposten von dem Bläser und einem Gehilfen auseinander gezogen werden. Bedenkt man, dass das Rohr aussen an der Luft rasch erstarrt, während die Innenwandungen noch weich sind, so ergibt sich in derselben Weise wie bei der Linse, dass sich die letzteren im Zustand der Dehnung befinden müssen, während die Aussenschichten ebenfalls gespannt, aber im Gegentheil comprimirt sind. Da nun der Widerstand gegen Druck bei Glas ganz beträchtlich viel grösser ist als gegen Zug¹⁾, so wird, wenn wirklich obige Spannungen aussen und innen existiren, ein Eingriff in die äussere Oberfläche viel weniger leicht eine Zertrümmerung zur Folge haben, als wenn die Innenfläche im geringsten geritzt wird. Der Versuch mit dem Diamanten innen und aussen bestätigte dies augenfällig: Von innen damit nur eben geritzt,

zerspringen die meisten Röhren sofort, sodass dies die beste Trennungsart ist; nicht so dagegen von aussen, wie man ja vom Feilen her weiss. Röhren sind übrigens stets in der Luft, also schlecht gekühlt, da sie ja im Kühlofen durch das Erweichen stark deformirt werden würden. Bekannt ist die Empfindlichkeit der rasch an der Luft abgekühlten Probefläschchen (Bologneserfl.) gegen jede Berührung von innen (Zerspringen beim Einwerfen eines Sandkorns), wie nicht minder wohl der bedeutende Gegensatz der grossen Härte und sonstigen Resistenz des Ausseren bei den plötzlich in Wasser erstarrten Glastränen und ihrer sofortigen Selbstertrümmerung, sobald auch nur der geringste Angriff auf ihr Inneres erfolgt. Ein anderer instructiver Versuch rührt von Schott her. Ein rechteckig aus einer Glasplatte geschnittenes längliches Stück wird über eine scharfe Kante gelegt und zu beiden Seiten mit Zeigefinger und Daumen einer Hand niedergebogen. Sobald jetzt aus der anderen Hand ein Sandkorn auffallen gelassen wird, bricht das Glas sofort an dieser Stelle entzwei. Nicht so, wenn das Stück umgekehrt beiderseits aufgelegt und in der Mitte heruntergedrückt wird. Hier ist durch äusseren Einfluss in den convexen Theilen Zugspannung, in den concaven Druckspannung nachweislich hervorgerufen.

Ähnliche Verhältnisse lassen sich herstellen durch Vereinigung zweier Gläser von verschiedenem Ausdehnungsvermögen: Klebt man zwei derartig verschiedene Glaslamellen in glühend erweichtem Zustand zusammen und zieht sie dann aus, so krümmt sich das Stück jedesmal in der Weise, dass die convexe Seite von dem Glas mit dem kleineren α eingenommen wird, und zwar fällt die Krümmung um so stärker aus, je verschiedener die Gläser in dieser Hinsicht waren. Das Glas mit dem höheren α erfährt bei der Abkühlung eine stärkere Verkürzung als das andere, woraus eben nothwendigerweise, ähnlich wie bei den bekannten Metallthermometern, die Krümmung resultirt. Es würde sich noch stärker zusammenziehen, wenn es nicht durch die innige Vereinigung mit dem anderen Glase daran verhindert wäre. So befinden sich seine

¹⁾ Ann. Phys. 51, 697.

Theilchen im Zustand der Dehnung, ebenso wie diejenigen der convexen Seite in Compression. Thatsächlich bringt ein Ritzen der Aussenfläche viel schwerer das Springen der Doppellamelle hervor als ein Eingriff in die concave Innenfläche. Allgemein ergibt sich die Regel: Grössere Resistenz gegen äussere Eingriffe bieten Glasschichten, in denen Compressionsspannung herrscht.

Das eingehende Studium dieser Vorgänge hat nun Schott zur Herstellung von verbesserten Wasserstandsglasern benutzt. Die oft und mit Recht beklagte Mangelhaftigkeit der bisherigen dazu benutzten Rohren hat sich wesentlich nach zwei Richtungen gezeigt: Nicht selten ist das plotzliche Zerspringen der Glaser bei Berührung mit kalten Wassertropfen oder Schneeflocken (z. B. bei Locomotiven), aber auch ganz ohne jede nachweisbare Einwirkung; ferner ihre ausserst geringe Resistenz gegen das siedende Wasser, so dass sich das Glas ganz zerfressen zeigte. Es ist kein Zweifel, dass das oft räthselhafte Zerspringen auf die Innenritzung seitens vom Dampf mitgerissener minimaler Quarzkörnchen zurückzuführen ist. Die manchmal angepriesenen „doppelt“ und „dreifach gekühlten“ Rohren, also solche ohne alle Spannung, wurden sich, wenn sie wirklich spannungsfrei waren, zu diesem Zweck erst recht nicht bewahren, weil sich in ihnen beim Gebrauch verhängnissvolle Spannungen einstellen mussten. Schott überfangt nun ein Glas von kleinerem Ausdehnungsvermögen, von welchem ein wenig des Haken zunächst mit der Pfeife entnommen wird, mit der Hauptmasse von einem Glas mit grösserem α und bläst das Ganze etwas auf, worauf es wie gewöhnlich zu einem Rohr auseinander gezogen wird. Da hierdurch die Innenseite von dem sich weniger stark zusammenziehenden Glas eingenommen wird, so ist diese concave Schicht, im Gegensatz zu derjenigen bei den gekrümmten Glaslamellen, im Zustande der Compression, mithin verhältnissmässig resistent. Bisher galt für die Herstellung von Überfangsglas als Bedingung, dass die Componenten ganz gleichartig oder sehr ähnlich sein mussten, wenn nicht beim Erkalten Selbstzertrümmerung eintreten soll. Schott stellte fest, dass auch sehr verschiedene Glaser dauerhaft sich vereinigen lassen, wenn nur das Dickenverhältniss der Schichten richtig gewählt wird. Und zwar muss der Unterschied um so grösser sein, je verschiedener die Werthe für α sind. — Das für die Innenwand der Wasserstandsrohren verwendete Glas ist ausserdem höchst resistent gegen Wasser und Dampf von den höchsten Temperaturen. Ihre Widerstandsfähigkeit gegen starken Temperaturwechsel geht so weit, dass man sie, im Ölbad auf 200 bis 230° erhitzt, vertical gehalten unmittelbar in kaltes Wasser eintauchen kann. Nach den Untersuchungen der phys.-technischen Reichsanstalt ertragen sie bei einer Innentemperatur von 200° (Hineindestilliren von Methylbenzoat) ein tropfenweises Bespritzen mit 0° kaltem Wasser, ohne Schaden zu leiden; ebenso das Ritzen mit dem Diamanten. Sie sind durch die Oberwerfddirection in Kiel bei der Kaiserlichen Marine eingeführt.

Die Herstellung von Kolben, Schalen u. a. aus Verbundglas war ebenfalls beabsichtigt, um Gefässe von hohem Widerstand gegen schroffen Temperaturwechsel zu erhalten. Die praktische

Erfahrung lehrte aber, dass das Verhältniss der Wandstärken nicht in der erforderlichen Weise innegehalten werden konnte und deshalb häufig Selbstzertrümmerung erfolgte. Dagegen haben sich die obigen Verbundrohren in jeder Hinsicht bisher als absolut sicher bewährt.

II. Thermometerglas. Obwohl die Arbeiten auf diesem Gebiete von den damaligen Hauptuntersuchungen über das optische Verhalten der Glaser weit ablagen, ist Dr. Schott einer 1883 an ihn herangetretenen Aufforderung der Normal-Aichungscommission gefolgt, um der Thermometerindustrie zu einem besseren Rohmaterial zu verhelfen. Bekanntlich rief in den 60er und 70er Jahren die stetig sich steigernde Verschlechterung in den Leistungen der deutschen Thermometerfabrikation allgemeine Klage hervor, und zwar lag die Hauptschuld an dem Glase selbst, welches bekanntlich vorwiegend im Thüringer Wald hergestellt wurde. Schon Ende 1884 konnte man von Jena aus verbesserte Thermometerrohren in den Handel bringen, und seitdem ist die im Niedergang begriffen gewesene Industrie neu belebt worden.

Die Hauptfehler bestehen nun 1. in der thermischen Nachwirkung d. i. der vorübergehenden Erniedrigung des Eispunktes nach der Erwärmung auf 100° (bei Thüringer Glas bis zu 0,4°); 2. in dem Ansteigen des Eispunktes bei ruhigem Liegen bei gewöhnlicher Temperatur (do. etwa 0,4° in 570 Tagen); 3. in dem „sacularen“ Ansteigen des Eispunktes nach dem Erhitzen auf höhere Temperaturen (z. B. auf 360 bis 370° erhitzt, um 7,3°!), was offenbar besonders wichtig für chemische Thermometer, und endlich 4. in der geringen Resistenz gegen siedendes Wasser, in welchem sich relativ bedeutende Mengen auflösen.

Folgende Versuche stellten das Nähere über die auffallenden Veränderungen fest. Ein 20 mm starker massiver, durch einfache Luftkühlung gespannter Cylinder aus Silicat-Crown O. 662 mit optisch planen Endflächen wurde einer Erwärmung auf 100° ausgesetzt und seine Endflächen nach der in 1½ Stunden beendeten Veränderung gemessen. Dieselben wiesen nunmehr bei 96° nach der Mitte eine Einsenkung, und zwar von 2½ Wellenlängen des Natronlichts, auf, und diese Veränderung blieb, wenigstens zum Theil, auch nach der Abkühlung erhalten. Darauf wieder optisch plangeschliffen, wurde der Körper 3 Stunden lang auf 100° erwärmt gehalten, wodurch keine neue Hohlung eintrat und nach der Abkühlung genau das vorige Volum erreicht wurde. Die also wieder völlig verschwindende Ausdehnung zeigte für 3 α den in der Tabelle angegebenen Werth 0,00002895. Als man hierauf aber den Körper in Öl auf 200° erhitzte, trat schon nach 5 Minuten eine neue Concavität der Endflächen ein, die nach 1 Stunde constant wurde und auch nach der Abkühlung zum Theil verblieb. Da dieselben Versuche mit anderen gespannten Glasern in gleicher Cylinderform dieselben Erscheinungen zeigten, so ergibt sich daraus, dass eine dauernde Verschiebung der Glas molecule auch bei Temperaturen weit unter dem Erweichungspunkte möglich ist. Jedoch liess sich zugleich durch die gleichen Versuche bei verschiedenen Glassorten eine starke graduelle Verschiedenheit in dieser Hinsicht constatiren.

Es galt nun festzustellen, inwiefern die chemische Zusammensetzung der Gläser günstig oder ungünstig auf diese für die Thermometrie verhängnisvollen Eigenschaften einwirke. Schott bestätigte zunächst die Vermuthung von Rud. Weber (1883), dass natronfreies Glas sich beträchtlich günstiger verhält als solches mit beiden Alkalien, und fand dann selbst, dass auch kalifreies dieselben Dienste leistet: ein schwerwiegender Umstand, da wohl Soda kalifrei, aber sehr schwer Potasche natronfrei zu haben ist. Zur möglichsten Beseitigung der thermischen Fehler war also das gleichzeitige Vorhandensein beider Alkalien und für die grössere Resistenz ausserdem jedes Übermaass von Alkali überhaupt auszuschliessen. Der Versuch, solches mit einem Satz von 16 Proc. Kalk und 14 Proc. Natron bei 2 bis 3 Proc. Thonerde, welch' letzterer Zusatz das „Rauhwerden“ vor der Lampe verhütet, zu erreichen, ergab ein Glas von zu grosser Strengflüssigkeit ausser anderen Schwierigkeiten, so dass man sich entschliessen musste, andere Componenten, wie Zinkoxyd heranzuziehen. Es gelang nach vielen mühevollen Versuchen, in der Zusammensetzung von 16^{III} ein Glas zu schaffen, welches bei nicht zu grosser Schwerschmelzbarkeit (durch den Borsäurezusatz erreicht) eine sehr hohe Resistenz gegen äussere Einflüsse mit ziemlich guter Färbung und bequemer Bearbeitung vor der Lampe verbindet und dabei die thermischen Unarten in höchst geringem Grade besitzt. Dieses Normal-Thermometerglas, das zu Röhren verarbeitet durch einen rothen Streifen (als Schutzmarke) gekennzeichnet ist, wird mit der denkbar grössten Sorgfalt in dauernd gleichmässiger Zusammensetzung hergestellt, insofern neben der fortgesetzten analytischen Prüfung der Rohstoffe (man denke z. B. absolut kalifreie Thonerde!) die Einrichtung besteht, dass zu gleicher Zeit andere Glasarten weder in demselben Ofen geschmolzen noch auch überhaupt in der Hütte verarbeitet werden. Solche Sorgfalt ist wohl nöthig in einem Betriebe, wo so viele andere Producte mit Kali hergestellt werden.

Zahlenwerthe über Vergleichung von Jenaer Normalglas mit anderen zu gleichem Zweck benutzten Gläsern wurden von der phys.-technischen Reichsanstalt festgestellt (vergl. Z. f. Instrumentk. 1888, S. 373):

1. Thermische Nachwirkung (s. oben). Die Depression betrug bei Normalglas 0,06°, gew. Thüringer Glas 0,38, englischem Krystallglas 0,27°.
2. Ansteigen des Eispunktes (s. oben) bei Normalglas in 285 Tagen 0,04°, bei Thüringer Glas in 200 Tagen 0,25°, in 570 Tagen 0,38°, beim englischen Glas in 317 Tagen 0,15°.
3. Säculares Ansteigen des Eispunktes (s. oben) nach 16stündiger Erhitzung auf 360 bis 370° bei Normalglas 2,21°, bei Thüringer Glas 7,30°.

Nach Wiebe „dürfte für chemische Thermometer aus Jenaer Normalglas eine etwa 24stündige Erhitzung auf 300° vor Herstellung der Scala ausreichen, um die beim Gebrauch eintretenden Eispunkterhebungen auf unerhebliche Grössen einzuschränken“.

Während diese Beobachtungen die ganz bedeutende Überlegenheit des Normalglases in thermischer Beziehung erweisen, finden sich in einer anderen Arbeit aus der Reichsanstalt (vgl. obige Zeitschr. 1888 S. 267), welche über die Störungen der Libellen handelt, interessante Angaben über die Resistenz gegen siedendes Wasser. Hierzu wurden etwa 20 g des Glaspulvers von bestimmter Korngrösse mit 70 cc destill. Wasser 5 Stunden im Platingefäss am Rückflusskühler auf Siedetemperatur erhitzt und das Filtrat untersucht. Die relative Löslichkeit war dann, wenn die Menge des aus dem Normalglas Gelösten = 1 gesetzt wird:

Thüringer Glas	12,6
do. besseres	6,8
Fensterglas	6,1
Böhmisches Glas	3,9
Bleikrystall	1,6
Normalglas Jena 16 ^{III}	1,0
Schwerstes Bleisilicat	
Jena S. 57	0,07.

Nach allem Angeführten verdient das Normalglas den Vorzug bei Herstellung aller Arten Thermometer, Barometer, Hypsometer, Alkoholometer, Libellen u. dergl.

Über ein noch neueres Thermometerglas ist 1891 in der Z. f. Instr. S. 330 berichtet worden. Dieses Borosilicatglas 59^{III} (vgl. d. Tab.) erweist sich noch in höherem Grade resistent und nur mit den minimalsten thermischen Fehlern behaftet. Einige hieraus hergestellte Quecksilberthermometerschlossen sich von 0° bis 50° in ihrem Gange dem Luftthermometer nahezu vollkommen an (0,02° Differenz). Bei der relativen Schwerflüssigkeit gestattet dieses Glas ferner die Messung äusserst hoher Temperaturen (bis gegen 500°) ebenfalls mittels Hg, dessen Siedepunkt durch Stickstoff- oder Kohlendioxid-Überdruck so beträchtlich erhöht wird. Auch die Angaben dieser hochgradigen Thermometer zeigten eine relativ vorzügliche Übereinstimmung mit einem Joly'schen Gasthermometer.

Von einigem Interesse dürfte noch die Bemerkung sein, dass der äusserst feine, u. a. bei den in hundertstel Grad getheilten Scalen fast verschwindende Capillarstreifen des Quecksilbers durch eine sinnreich abgeänderte Form der Röhre beträchtlich verbreitert gesehen wird. Man giebt ihr nämlich beim Ziehen nicht völlige Cylinderform, sondern kantet sie nach einer Seite hin ab; dem vor dieser Kante befindlichen Auge erscheint dann auch der feinste Faden völlig deutlich.

Hieran seien einige Mittheilungen angeschlossen über die neuen Jenaer

III. Gläser für den chemischen Gebrauch, und zwar Verbrennungsröhren, Einschmelzröhren und das Gerätheglas. Das Glas für die der organischen Elementaranalyse u. dergl. dienenden Verbrennungsröhren mit einem sehr geringen Natrongehalt, ferner einem Baryt- und Thonerdegehalt besitzt einen sehr hohen Erweichungspunkt, nach dessen Erreichung aber die Plasticität weit schneller als beim Böhmischen Kaliglas den erwünschten Grad für die Formgebung erhält; ein Umstand, der sich sehr angenehm bemerkbar macht. Wegen seiner grösseren Dünflüssigkeit greift dieses Glas die Hafenwände nicht so stark an als das zähflüssige Böhmische Glas, so dass die von diesem sehr häufig-

aufgenommenen Thonpartikelchen (Steine) dort fehlen. Auch wird das Jenaer Glas nicht „rau“ vor der Lampe, wenn es auch wohl etwas milchig wird. Diese Eigenschaft hat man, weil sie nicht ernstlich stört, unbesiegt gelassen. Ihre gerade Cylinderform behalten diese Röhren nach hiesigen Erfahrungen so vollkommen bei, dass eine grössere Zahl von Verbrennungen (10 bis 12) in demselben Rohr vorgenommen werden kann.

Die Einschmelzröhren aus schwer schmelzbarem, aber vor der Lampe zu verarbeitendem, gegen chemische Einwirkungen sehr widerstandsfähigem Glase eignen sich zum Einschmelzen für Bombenöfen, für Libellen und zu allen Zwecken, bei denen es auf hochgesteigerte Resistenz gegen die lösende Wirkung von Flüssigkeiten ankommt.

Über das „Gerätheglas“, aus welchem die bereits im Handel befindlichen Kolben, Bechergläser und Erlenmeyer u. s. w. (alle mit Stempel versehen) gefertigt sind, liegen äusserst günstige Begutachtungen von verschiedenen Seiten vor. Eine von der Reichsanstalt 1893 vorgenommene Prüfung hatte folgendes Ergebniss.

Bezogen auf 1 qdm Oberfläche.

Bezeichnung des Glases	1. Alkaligabe an H ₂ O von 20°	2. Alkaligabe an H ₂ O von 80°	Gewichtsabnahme in mg bei der Behandlung mit		
	ausgedrückt in 1/1000 mg		3. Na- tronlauge	4. Soda- lösung	5. Schwefelsäure
Jenaer Gerätheglas, ungekühlt	4,3	18,2	59,2	24,2	0,3
do. gekühlt					
Kolben a	3,0	4,3	—	—	—
„ b	3,0	6,0	—	—	—
Bestes Böhm. Gerätheglas (v. Kavalier)	13,8	56,0	39,8	76,9	—

Behandlungsdauer bei 1. 8 Tage — bei 2. 8 Tage bei 20° und darauf 3 Stunden bei 80° — bei 3. u. 4. 3 Stunden — bei 5. 6 Stunden.

Ferner theilt F. Kohlrausch (Ber. d. deutsch. G. 1893) einige Untersuchungen über dasselbe Glas und über das alkalifreie Glas 121^{III} (vgl. d. Tab.) mit, von welch' letzterem zwei Proben etwas abweichender Zusammensetzung vorlagen. Ganz fein zerriebenes Pulver wurde zunächst kalt mit der 100fachen Wassermenge geschüttelt und das elektrische Leitvermögen der nach und nach entstehenden Lösung bestimmt, woraus sich schon ein Schluss auf die gelösten Mengen ziehen lässt. Die Zahlen in folgender Tabelle geben das Verhältniss der erlangten Leitvermögen an.

Nach	Alkalifreies Glas		Gerätheglas	Schlechtes Fläschenglas	Gehärbter Glas	Böhm. Kaliglas
	I	II				
2 Minuten	9	6	22	120	55	33
1 Stunde	14	11	26	260	71	41
6 Tagen	22	18	38	850	130	97

Hiermit kam auch die Bestimmung der gelösten Mengen überein. Neben die nach 2 Monaten Stehens aus den alkalifreien Gläsern erhaltenen Lösungsrückstände werden diejenigen der übrigen

Gläser nach 2 Wochen gesetzt, alle in mg auf den Liter berechnet.

85	57	72	1260	220	260
mg im l					

Haltbarkeit von Wasser in Fläschchen aus Jenaer Gerätheglas. Dieselben blieben, mit sehr reinem Wasser gefüllt, bei Zimmertemperatur stehen. Die von 1 qdm Oberfläche abgegebene Glassubstanz in mg gibt Kohlrausch wie folgt an:

nach	2	7	23	62	200 Tagen
	0,005	0,01	0,014	0,031	0,066 mg/qdm.

„Diese Mengen sind noch zweimal kleiner als bei der besten mir bisher vorgekommenen Flasche, welche letztere obendrein schon lange im Gebrauch gewesen war.“ Ebenso führt er die Ergebnisse der Prüfung des Gerätheglasses in höherer Temperatur (16 Std. auf 50 bis 60°, dann 2 Std. auf 100° u. s. w.) an und erklärt sie für erheblich besser als bei anderen ihm bekannten Gläsern. Endlich werden noch die verschiedenen Gläser in Bezug auf die elektrische Isolation verglichen und das Jenaer alkalifreie Glas als das beste erklärt.

Was die Eigenschaft des Gerätheglasses, stärkere plötzliche Temperaturdifferenzen aushalten zu können, betrifft, so liegen dafür Beobachtungen von Prof. Winkelmann und Dr. Schott (Z. f. Instrument. 1894, Januar) vor. Danach können Bechergläser daraus, auch die grössten, ohne Drahtnetz über einem oder mehreren Bunsenbrennern erhitzt werden, um Wasser zum Sieden zu bringen, wie solches z. B. in einem Becherglas von 12 cm Durchmesser und 25 cm Höhe geschah. Dem Fletcherbrenner mit Gebläse (viel kräftiger als der einfache Bunsenbrenner, da 1 l Wasser in 3,3 Min. zum Sieden gebracht wurde, mit letzterem aber in demselben Gefäss erst in 11 Min.) wurden 68 verschiedene Gefässe mit Wasser, und zwar ohne Drahtnetz ausgesetzt:

- 13 Kochflaschen (3,3 bis 0,5 l); es zersprang keine Flasche;
- 24 Erlenmeyer (1,1 bis 0,2 l); es zersprang keine Flasche;
- 31 Bechergläser (3,6 bis 0,2 l); 2 Gläser (etwa 1 l) zersprangen.

Die directe Glasbläsflamme ertragen die Gläser ebenfalls sehr gut, so lange die Flamme brausend ist, nur nicht die spitze Stichflamme. Über Bunsenbrenner ohne und mit Drahtnetz wird eine Versuchsreihe angegeben, aus der hervorgeht, dass ohne 11,3 Min., mit 28,6 Min. erforderlich waren, jedesmal bis zum Sieden von 1 l Wasser. Dementsprechend stellt sich auch der Gasverbrauch verschieden: Ohne gebrauchte man 30,5 l, mit 74,0 l Gas, um 1 l Wasser im Becherglas zum Sieden zu bringen; ohne 1,1 l, mit 2,6 l Gas, um es im Sieden zu erhalten. Hieraus ergibt sich eine Zeitersparniss von 60 Proc. und eine Gasersparniss von 58 Proc.

Wie diese Resistenz der Gläser gegen schroffe Temperaturänderungen von der chemischen Zusammensetzung abhängig ist, darüber ist von denselben Verfassern neuerdings eine Arbeit veröffentlicht (Ann. Phys. u. Chem. 51, 730), in der eine aus allen mitwirkenden Eigenschaften resultirende Grösse, nämlich der „thermische Widerstandscoefficient“ aufgestellt und nachgewiesen wird,

in welcher Weise und in welchem Maasse die verschiedenen chemischen Componenten des Glases diese Grösse beeinflussen.

IV. Optische Gläser. Im Jahre 1881 verbanden sich Prof. Abbe und Dr. Schott, um für das optische Gebiet die Abhängigkeit aller möglichen, amorph erstarrenden, durchsichtigen Schmelzverbindungen von ihrer chemischen Zusammensetzung zu studiren, mit dem klar erkannten Ziele, die von Fraunhofer zu hoher Blüthe gebrachte und seitdem für Deutschland verloren gegangene Darstellung optischer Gläser wieder neu zu beleben und das bisher von England und Frankreich bezogene Product hier in Deutschland zu erzeugen. Nach den 1 Jahr lang fortgesetzten ermunternden Versuchen konnte man zur Ausstattung einer Versuchsstation mit Öfen, Motor, Gebläse u. s. w. schreiten und beschloss dann nach weiteren 2½ Jahren in Gemeinschaft mit der Firma Zeiss die Gründung eines Fabrikunternehmens. Hierzu wurde seitens der Preussischen Regierung eine Subvention von 60 000 M. bewilligt. Bis 1888, also in 4 Jahren, war bereits so viel erreicht, dass das glastechnische Laboratorium den gesammten Bedarf Deutschlands an optischem Glase deckte, ja sogar ins Ausland exportirte.

Abgesehen von diesem nationalen Gesichtspunkt lag die Haupttriebfeder des Unternehmens in dem von Prof. Abbe schon seit 1873 verfolgten Plan, gewisse, schon lange gefühlte Mängel der dioptrischen Instrumente (Mikroskope, Fernrohre, Photographieobjective), über die man nicht anders Herr werden konnte, durch Schaffung geeigneter Gläser mit neuen Eigenschaften zu heben. Die von Abbe 1881 (vergl. Bericht ü. d. wissensch. Apparate a. d. Londoner Ausstellung 1876 S. 417) dargelegten Zielpunkte gipfelten darin: erstens, Crown- und Flintglas darzustellen, bei welchem die Farbenzerstreuung in den verschiedenen Zonen des Spectrums ein annähernd gleiches Verhältniss, also nicht wie bei den bisherigen Flintgläsern eine relativ starke Dehnung des blauen Theils zeigt; zweitens, die Reihe der optischen Gläser in der Richtung zu erweitern, dass bei gleichem mittleren Brechungsindex die Zerstreuung oder bei gleicher Zerstreuung der Brechungsindex erheblich verschieden erhalten werden kann, insbesondere aber auch niedere Grade der Zerstreuung in Verbindung mit relativ hohem Brechungsindex zu erhalten sind. Das erstere war erforderlich, um das bisher unvermeidliche secundäre Spectrum (bis auf einen tertiären Farbenrest) zu beseitigen und dadurch erst eine wirkliche Achromasie zu ermöglichen; das letztere, um die sphärische Aberration (d. i. das Nichtzusammenfallen der durch die Randzone und der durch die axialen Theile der Linse erzeugten Bildpunkte) auch für die verschiedenfarbigen Strahlen aufzuheben. Beides im Verein aber, um wirklich farbenreine, äusserst scharfe und lichtkräftige Objectivbilder zu erzeugen, welche auch eine äusserst starke Vergrösserung seitens des Oculars, ohne unscharf zu werden, vertragen. Zur Erfüllung der ersteren Forderung müssen Glaspaare verfügbar sein, deren eines (Crown) bei kleinerem Index eine relativ noch weit geringere Dispersion aufweist als das andere (Flint), sodass also die „relative Dispersion“, nämlich $\frac{n-1}{\Delta n}$, bei beiden erheblich verschieden und

Ch. 94.

zwar bei Crown erheblich grösser ist, und bei denen ferner zugleich das Verhältniss der Zerstreuung in den verschiedenen Spectralzonen möglichst gleich ist. Zur Abstellung der sphärischen Aberration aber mussten für die verschiedenen Theile des Systems Gläser vorhanden sein, bei denen der Brechungsindex unabhängig von der Zerstreuung in den verschiedensten Graden abgestuft war.

Die fortgesetzten Experimentaluntersuchungen ergaben nun, dass allen diesen Anforderungen innerhalb der Silicatgläser überhaupt nicht entsprochen werden konnte, wohl aber, wenn einerseits (zu Crown) Phosphat-, andererseits (zu Flint) Boratgläser zur Anwendung gebracht werden. Dass die Phosphorsäure und die Borsäure höchst werthvolle optische Eigenschaften haben, bewiesen schon die anfänglichen noch recht unvollkommenen Versuche, welche mit kleinen Vorrichtungen (Porzellantiegel von 20 bis 30 cc Inhalt und einfaches Gebläse) unternommen wurden. Im Fletcher'schen Gebläse, welches sich dort ganz vorzüglich bewährte, wurde dann Glas in grossen Mengen (150 g, später bis 10 und 25 k) geschmolzen und allmählich die ganze Reihe der oben aufgeführten Grundstoffe herangezogen und nach der optischen Wirkungsweise untersucht. Man stellte Folgendes fest:

1. Zur Erzielung der Übereinstimmung von Crown und Flint im Längenverhältniss der einzelnen Spectralzonen erwiesen sich nur wenige Elemente brauchbar. Die Borsäure verursacht eine specifische Contraction des blauen Spectraltheils, während Fluor, Kalium und Natrium auf eine Verbreiterung des Gelb hin wirken, alle übrigen Elemente aber den bisher den Flintgläsern eigenen Gang der Zerstreuung nicht wesentlich beeinflussen. Hieraus ergab sich zunächst die völlig gelungene Einführung der Borsäure in das Flintglas (vergl. „Boratflint“ S. 7). Ungünstiger lag es für das Crownglas, da Na im Sinne der Verbreiterung des gelben Theils nur minimal wirksam ist, K aber nur in mässigen Mengen (20 bis 30 Proc.) eingeführt werden konnte, ohne das Glas hygroskopisch zu machen. Fluor reichlich in farblose Gläser einzuführen, ist mit Li, Ba, Ca, Al und P₂O₅ gelungen; aber die kieselligen Schmelzgefässe mussten, da SiF₄-Entwicklung eintrat, ausgeschlossen und durch grosse Platintiegel (3 l Inhalt) und Platinrührer (von 1½ k Gewicht) ersetzt werden. Doch auch bei diesen trat in der Periode der Abkühlung eine gasförmige Fluorverbindung an der Wandung auf, welche die Masse heterogen machte. Schott bezeichnet es als höchst bedauerlich, wenn es niemals gelingen sollte, diese Schwierigkeit zu überwinden, weil Fluoride wie keine anderen Verbindungen eine abnorm geringe Farbenzerstreuung aufweisen. Die völlig wasserklaren Flussspathkrystalle (mit dem Werth 95,4 für obige Quotienten!) sind also einseitig ganz unersetzbar (vgl. Z. Instr. 1890, Jan.).

2. Der Einfluss der verschiedenen Elemente auf Brechung und Zerstreuung erwies sich höchst verschieden nach Art und Grösse, so dass die oben gewünschte Abstufung in diesen Eigenschaften sicher zu erreichen war. Besonders wichtig ist hier die Rolle der Phosphorsäure. Sie gibt mit mehreren Metalloxyden Gläser von geringer Dispersion bei relativ hohem Brechungsvermögen. So weist O. 225 (s. d. Tabelle) die geringste Dispersion auf,

die überhaupt mit künstlichem Glas je erreicht ist (nämlich 0,00737, während allerdings dieselbe Zahl für Flussspath noch kleiner, nämlich 0,00455 ist), so dass der Quotient $\frac{n-1}{\Delta n}$ dadurch den grössten

Werth erhält. Das mittlere Phosphat-Crown S. 40 liefert mit einem Boratflint z. B. S. 7 combinirt die völlig farbenreinen, „apochromatischen“ Zeiss'schen Objectiv für Mikroskope u. s. w. Höchst werthvoll wurde ferner die Einführung von Baryt, von welchem sich wegen des hohen Atomgewichts relativ sehr viel mit Phosphorsäure verbinden liess. Mit der dadurch herbeigeführten Erhöhung des specifischen Gewichts war auch ein ziemlich hoher Brechungsindex verbunden, während zugleich wegen der P_2O_5 die Dispersion relativ gering wurde. Dahin gehören die äusserst wichtigen Gläser O. 602 und O. 522, zu denen sich im optischen Verzeichniss der Firma noch 10 andere Varianten von Baryt-Leichtflint gesellen.

Nach einer anderen Richtung hat sich BaO noch werthvoll erwiesen. An Stelle von PbO in die Silicatgläser eingeführt, erzeugt der Baryt eine ganz auffallende Farblosigkeit, wogegen alle SiO_2 -Flintgläser mindestens einen gelben Stich haben. Derartige Baryum-Silicatgläser dienen jetzt zur Herstellung der lichtstarken und höchst klaren Zeiss'schen Anastigmat-Objective für die besten Photographieapparate. — Besonders zu erwähnen sind noch die Zink-Silicatgläser wie O. 15, weil sie mit nahezu absoluter Farblosigkeit optische Eigenschaften besitzen, welche sie für manche Zwecke vorzüglich geeignet machen; so werden dieselben u. a. auch für die neuen, von der Firma Zeiss jetzt in den Handel gebrachten Feldstecher und Relief-Fernrohre benutzt.

Wenn in Vorstehendem darüber berichtet wurde, auf welch' neuen Wegen man in Jena den rein optischen Anforderungen zu entsprechen verstanden hat, so muss noch besonders auf die Schwierigkeiten hingewiesen werden, welche zu überwinden waren, um den sonstigen hohen Ansprüchen zu genügen, welche gerade an die optischen Gläser zu stellen sind. Ausser der genügenden Farblosigkeit, Härte (um die exacteste Formgebung zu gestatten), sowie Unempfindlichkeit gegen Luftfeuchtigkeit muss das Glas die Eigenschaften besitzen, in der Schmelzhitze die Gefässwände weder mechanisch noch chemisch stark anzugreifen, ferner sich im geschmolzenen Zustand homogen (ohne Schlieren und Wellen u. s. w.) herstellen zu lassen, während der Abkühlung und bei der Bearbeitung frei von Ausscheidungen u. s. w. zu bleiben und ebenso das Wiedererweichen zu ertragen, endlich durch geeignete Kühlung sich frei von Spannung herstellen zu lassen. Dementsprechend durfte man in die Phosphat- und Boratgläser Alkalien nicht oder nur spärlich hineinbringen, da sie sonst hygroskopisch und nicht hart genug wurden (vergl. S. 7). Durch Al_2O_3 und ZnO hat man sonst unmögliche Combinationen genügend resistent gemacht (vergl. Boratflint S. 7 mit 56 Proc. B_2O_3), um wenigstens bei Anwendung einigen Schutzes sicher verwendet werden zu können. Vielfach musste man sich leider überzeugen, dass hier sehr enge Grenzen bestehen, dass namentlich auch bei einem geringen Zuviel von einem Stoff sofort krystallinische Ausscheidung ein-

trat, und deshalb vieles Wünschenswerthe ausschliessen.

Die Hoffnung, in rein schmelztechnischer Beziehung durch Anwendung von Platingefässen über manche erhebliche Schwierigkeiten hinwegzukommen, musste nach Obigem aufgegeben und die kostbaren, bald ganz brüchig gewordenen Apparate mussten zum alten Platin geworfen werden; Phosphatgläser liessen sich übrigens absolut nicht darin schmelzen, da Platin darin aufgelöst wurde und sich beim Erkalten grau abschied. Man ist deshalb zu den feuerfesten Silicatgefässen dauernd zurückgekehrt mit Rührern aus Porzellanmasse, welche auf mechanischem Wege zu drehen, auch zu heben und zu senken sind. Aber natürlich gibt es viel Abfall und man muss zufrieden sein, wenn schliesslich nur ein Fünftel der berechneten Glasmasse brauchbares optisches Rohglas wird. Beim Erkalten springt der Inhalt des Hafens in viele Stücke entzwei, aus denen dann sorgfältig ausgelesen wird. Diese „Hafenstücke“ werden durch ganz allmähliches Erweichen in rechteckigen Schamottelohlförmigen zu etwas regelmässiger Form gebracht, in der sich eben die Handelswaare präsentirt. Solches geschieht in dem langen kanalartigen Ramollir- oder Senkofen.

Von Interesse dürfte schliesslich noch sein, Kenntniss zu geben von den neuen Einrichtungen, welche vom glastechnischen Laboratorium in Jena zum Zweck der sorgfältigsten Kühlung von gepressten Linsen u. dergl. zur Ausführung gebracht worden sind. Das Bedürfniss, gerade den Linsen jegliche Spannung zu nehmen, ist ein höchst dringendes aus dem Grunde, weil die mit Dehnungsspannung behafteten Theile der gewöhnlich gekühlten Linse wegen ihres geringeren Brechungsindex die Entstehung unklarer oder gar verzerrter Bilder veranlassen, wie denn in der That wiederholte schlimme Erfahrungen mit Fernrohr-linsen alle auf mangelhafte Kühlung als Ursache hinwiesen. Während die gewöhnliche Ofenkühlung in der allmählichen Ausstrahlung und Mittheilung des im (1 m dicken) Mauerwerk angesammelten Wärmeverraths an die Luft besteht, erzielt die „Feinkühlung“ eine ganz ausserordentlich langsame und absolut stetige Temperaturabnahme durch die automatische Regulierung einer sich stetig vermindern Wärmequelle. Das Kühlgefäss ist ein dickwandiger geschlossener Kupferkessel, der im Strom einer gewaltigen Gasflamme liegt. Sein Innenraum steht mit einem Quecksilber-Gasdruckthermometer in Verbindung, dessen Quecksilberstand mit Hilfe einer Wage die wärmegebende Flamme regulirt. Man hat es ganz in der Hand, eine beliebige Temperatur im Kühlgefäss, z. B. diejenige des Erweichens (465°), welche alle Spannung auslöst, beliebig lange andauern zu lassen oder aber während eines beliebigen langen Zeitraums bis auf diejenige Temperatur (370°) zu erniedrigen, bei welcher erfahrungsgemäss jegliche Beweglichkeit der Glastheilchen aufhört. Dieser Abfall von kaum 100° und damit die Erstarrung der Gläser vollzieht sich bei der Feinkühlung in etwa 4 Wochen statt wie bisher in wenigen Tagen. Die Erfolge sind vorzügliche, wie sich neuerdings auch bei den Colossal-linsen von etwa 1,4 m Durchmesser (7 bis 9 Ctr. Gewicht!) gezeigt hat, welche in der Jenaer Fabrik augenblicklich hergestellt werden.