

DK 620.193.4:666.112.2:666.189.42

Über die Beeinflussung der Heißauslaugung von Silikatgläsern durch Metallspuren

Von ERNST WIEGEL, Braunschweig

(Mittteilung aus der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt)

(Vortrag auf der Sitzung des Fachausschusses I der Deutschen Glastechnischen Gesellschaft am 4. November 1960 in Frankfurt (Main))

(Eingegangen am 30. Dezember 1960)

An Glasgrieß von 15 Silikatgläsern wurden Untersuchungen über die Beeinflussung der Heißauslaugung durch oberflächliche, metallische Verunreinigungen der Glasteilchen durchgeführt und eine Herabsetzung der ausgelaugten Basenmengen durch Metallspuren der bisher meist benutzten Kupferbronze-Siebe festgestellt. Als Ursache ergab sich in gesonderten Versuchen die erniedrigende Wirkung metallischer Spuren von Kupfer, Zink, Zinn und Aluminium. In einigen Fällen zeigten sich Erhöhungen der Basenabgaben durch Nickelspuren. Ähnliche Ergebnisse wurden auch bei Zugabe entsprechender Metallsalzsäure zur Auslaugflüssigkeit beobachtet. Bei sehr metallempfindlichen Gläsern wie Kronglas B 260 und Thermometerglas 16^{III} wurden insbesondere bei mehrstündiger Heißauslaugung erhebliche Erhöhungen der Basenabgabe durch Nickel-, Kobalt- oder Magnesiumspuren festgestellt.

Bei in- und ausländischen Methoden zur Bestimmung der Wasserbeständigkeit von Apparate- und Gebrauchsgläsern werden als Maß der Wasserangreifbarkeit meist die Basenmengen benutzt, die eine Glasoberfläche bestimmter Größe bei der Heißauslaugung an Wasser abgibt. Als eine für das betreffende Glas charakteristische Größe kann allerdings nur die Wasserangreifbarkeit der Kernsubstanz des Glases, d. h. frisch erzeugter Glasbruchflächen gelten, da die Wasserresistenz der technisch geformten Glasoberfläche sehr von den mehr oder weniger zufälligen oder auch absichtlich geschaffenen chemischen Bedingungen bei der Kühlung des Glases abhängt. Gegenüber der Wasserresistenz der technisch geformten Oberfläche, die praktisch ebenfalls interessiert und die man mittels sogenannter Oberflächenmethoden erfaßt, wird die Wasserbeständigkeit der Kernsubstanz eines Glases durch sogenannte Grießmethoden ermittelt, bei denen man die Basenabgabe von bestimmten Mengen Glasgrieß einer möglichst einheitlichen, durchschnittlichen Korngröße bestimmt. Als ein solches praktisch sehr brauchbares Grießverfahren hat sich das deutsche Grießtitrationsverfahren nach DIN 12111 erwiesen, über dessen spezielle Durchführung vom Verfasser [1] in dieser Zeitschrift früher ausführlich berichtet wurde. Auch die hier mitgeteilten Untersuchungsergebnisse wurden mittels dieses Verfahrens gewonnen und sind abgesehen von neuen experimentellen Erkenntnissen über die Vorgänge der Glasauslaugung wichtig für die Ausschaltung möglicher Fehlerquellen bei solchen Glasgrießverfahren.

der Siebdauer die spezifische Oberfläche des Glasgrießes durch die fortschreitende Absiebung aller Teilchen unter 0,30 mm Korngröße abnimmt, sinken die Auslaugwerte mit der Länge der Siebzeit zunächst ab, um schließlich einem Grenzwert zuzustreben. Die Abhängigkeit der Auslaugwerte von der Siebzeit zeigt das Diagramm in Bild 1. Sämtliche Kurven gelten für das gleiche Glas,

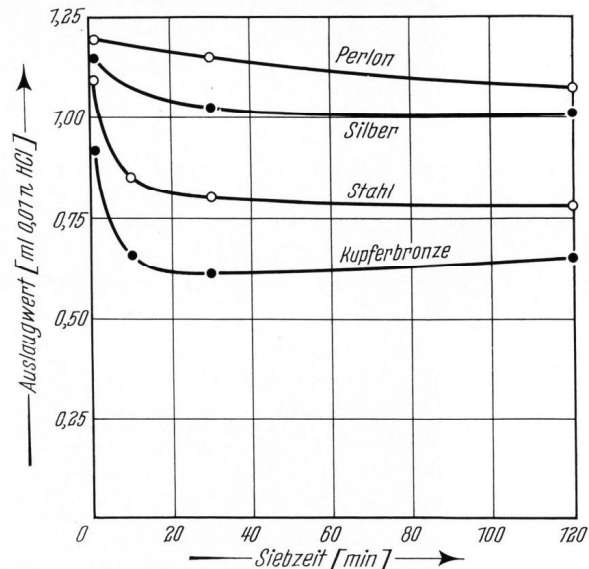


Bild 1. Basenabgaben von Kronglas in Abhängigkeit von der Siebzeit bei verschiedenem Siebwerkstoff.

1. Metallische Verunreinigungen des Glasgrießes als Fehlerquelle bei Auslaugbestimmungen

Im Mittelpunkt des Interesses stand hier die Frage, ob und inwieweit die Reproduzierbarkeit der Prüfergebnisse eines solchen Grießverfahrens von der Art der Herstellung des Glasgrießes abhängt, insbesondere ob die beim Absieben des Glasgrießes unvermeidliche Verunreinigung der Glasteilchen durch die Metallspuren erhebliche Unterschiede der Prüfergebnisse verursachen kann.

Bei dem Grießtitrationsverfahren nach DIN 12111 wird als Glasgrieß eine Siebfraktion benutzt, die durch Absieben des im Stahlmörser zerkleinerten Glases mittels zweier Prüfsiebe der Maschenweite 0,30 und 0,50 mm gewonnen wird. Es werden jeweils 2,0 g dieses Glasgrießes eine Stunde bei einer Thermostatentemperatur von 98 °C ausgelaugt und als Prüfergebnisse die Auslaugwerte für 1,0 g Glasgrieß angegeben. Da mit zunehmen-

jedoch für Glasgrieß, der mit Siebsätzen aus verschiedenen Werkstoffen, Perlton, Silber, Stahl und Kupferbronze hergestellt wurde. Die je nach Siebwerkstoff verschiedene Höhe der Auslaugwerte legt es nahe, daß die Auslaugwerte durch die von den Siebsätzen herrührenden, verschiedenartigen metallischen Verunreinigungen, die in Form einer zunehmenden Dunkelfärbung des Grießes in Erscheinung treten, verschieden stark beeinflusst werden. Nachdem sich außerdem an solchem, dunkel gefärbtem Glasgrieß herausgestellt hatte, daß nach Entfernung der metallischen Verunreinigungen mittels verdünnten Bromwassers ein Anstieg der Auslaugwerte des Glasgrießes um 10 bis 20% eintritt, wurden folgende Versuche zum direkten Nachweis der Metallspurenwirkung auf die Glasauslaugung durchgeführt, über die schon früher [2] kurz berichtet wurde. Aus neutralem weißem Quarz wurde mittels der gebräuchlichen Kupferbronze-Prüfsiebe mit Messingfassung ein Quarzgrieß der gleichen Korngrößenfraktion wie der Normalglasgrieß

nach DIN 12111 hergestellt und durch dreißig Minuten langes Sieben auf dem feinmaschigen Sieb von 0,30 mm Maschenweite in gleicher Weise wie der sonst herzustellende Glasgrieß durch das Siebmetall verunreinigt. Dieser grau gefärbte, metallhaltige Quarzgrieß wurde einem Auslaugungsversuch an Glasgrieß, der mit Perlon-sieben hergestellt war, vor der Heißauslaugung in Mengen von 2,0 g zu 2,0 g Glasgrieß zugesetzt. In Blindversuchen wurde bei der Heißauslaugung des gleichen Glasgrießes die gleiche Menge metallfreien Quarzgrießes zugefügt, so daß die zu beobachtenden Unterschiede der beiden Auslaugwerte des Glasgrießes nur den Auswirkungen der an den Quarzteilen haftenden, feindispersen metallischen Verunreinigungen zugeschrieben

Tabelle 1. Herabsetzung der Auslaugwerte von Glasgrieß durch Metallspuren der benutzten Kupferbronze-Prüfsiebe

Glassorte	Auslaugwerte [ml 0,01 n HCl je 25 ml Auslaugflüssigkeit]			
	I. 2,0 g Glasgrieß ohne Quarzgrieß	II. 2,0 g Glasgrieß + 2,0 g metallfreier Quarzgrieß	III. 2,0 g Glasgrieß + 2,0 g metallhaltiger Quarzgrieß	Er- niedrigung [%]
Flaschenglas	1,12	1,18	0,922	21,9
Optisches Glas	0,972	0,995	0,647	35,0
Geräteglas	0,528	0,540	0,421	22,0
Ballonglas	0,264	0,272	0,229	15,8

werden konnten. Der Glasgrieß wurde also hier nicht selbst durch längeres Sieben auf den Metallsieben verunreinigt, da in diesem Falle mögliche Änderungen der Mikrooberfläche der Glasteilchen durch gegenseitiges Abschleifen der Partikelchen hätten in Betracht gezogen werden müssen. Außerdem konnte mittels des metallhaltigen Quarzgrießes jeweils die gleiche Menge an metallischen Verunreinigungen im gleichen Zerteilungszustand zu den verschiedensten Sorten von Glasgrieß zugegeben werden. Die Ergebnisse dieser Auslaugversuche, die in 50 ml Meßkölbchen aus Quarzglas vorgenommen wurden, sind für vier Glassorten in Tabelle 1 zusammengestellt.

Die Auslaugwerte sind direkt in Form der Salzsäuremengen angegeben, die zur Titration der freien Basen in 25,0 ml Auslaugflüssigkeit benötigt wurden. Spalte I zeigt diese Werte für Glasgrieß ohne jeden Zusatz. Bei Zugabe von 2,0 g reinem Quarzgrieß ergaben sich die in Spalte II verzeichneten, etwas höheren Werte. Dieser kleine Anstieg ist im wesentlichen durch die Raumbeanspruchung der 2,0 g Quarzgrieß in dem auch hier auf 50,0 ml begrenzten Reaktionsgemisch als einfacher Volumeneffekt gegeben. In Spalte III sind die Auslaugwerte des gleichen Glasgrießes jedoch bei Zusatz von je 2,0 g metallisch verunreinigtem Quarzgrieß angegeben. Beim Vergleich dieser Werte mit den entsprechenden Werten der Spalte II ergibt sich eindeutig die erniedrigende Wirkung der Siebmetallspuren, die durch den oberflächlich verunreinigten Quarzgrieß dem Reaktionssystem zugefügt wurden. In der letzten Spalte sind die prozentualen Erniedrigungen der Auslaugwerte angegeben, die bis zu 35% erreichen und für die einzelnen Glassorten recht verschieden sind.

2. Beeinflussung der Heißauslaugung durch minimale Mengen bestimmter, feindisperser Metalle

Nach dieser Feststellung einer tatsächlichen Änderung der Auslaugwerte durch die von den Messingprüf-

sieben herrührenden, metallischen Verunreinigungen des Glasgrießes, bei denen es sich im wesentlichen um Kupfer, Zink und Zinn handelt, ergab sich zwangsläufig die Frage nach der spezifischen Wirksamkeit der einzelnen reinen Metalle. Um solche reinen Metalle möglichst in dem gleichen Dispersitätsgrad anzuwenden, wie er in dem Metallbelag der abgeseihten Glasteilchen vorliegt, erfolgte die Untersuchung dieser Frage in ähnlicher Weise wie oben, indem nämlich durch 10 min langes Rütteln von 10 g Quarzgrieß — von 0,30 bis 0,50 mm Korngröße — in Metallschalen aus Aluminium, Eisen, Kupfer, Nickel, Silber, Zink und Zinn auf der Siebmaschine ein oberflächlich metallverunreinigter Quarzgrieß hergestellt und dann dem Reaktionsgemisch von Glasgrieß und Wasser vor der Heißauslaugung zugesetzt wurde. Die Bestimmung der an solchem Quarzgrieß haftenden Metallmengen mittels empfindlicher kolorimetrischer Methoden ergab, daß es sich nur um minimale Mengen handelt, die für 1 g Quarzgrieß unter 0,2 mg liegen. Die trotzdem schon merkliche Dunklerfärbung des Glasgrießes erklärt sich dadurch, daß solche kolloiddispersen Metalle, wie sie hier zweifellos vorliegen, sich durch eine sehr hohe Lichtabsorption und Lichtstreuung auszeichnen. Als Metallgehalt von 1,0 g des so hergestellten Quarzgrießes wurden die in Tabelle 2 angegebenen Werte gefunden.

Tabelle 2. Metallgehalt von 1,0 g Quarzgrieß, der 10 min in Schalen aus folgenden Metallen gerüttelt wurde

Schale aus	Al	Fe	Cu	Ni	Ag	Zn	Sn
Metallgehalt [µg]	57	30	55	30	198	120	62

Unter Zusatz von solchem metallhaltigem Quarzgrieß wurden an 15 verschiedenen Gläsern Auslaugversuche vorgenommen, über deren Durchführung folgende Einzelheiten festgehalten seien:

Der Ausgangs Quarzgrieß wurde durch Zerkleinerung von analysenreinem Quarz in Stahlmörsern und $\frac{1}{2}$ min langes Sieben auf Stahlsieben hergestellt. Auch die Herstellung des Glasgrießes erfolgte jeweils mittels eines Stahlmörser und durch 2 min langes Sieben auf Stahlsieben, da Perlon-siebe für diese umfangreiche Versuchsserie mechanisch nicht genügend widerstandsfähig waren. Auf diese Weise wurden bei allen diesen Versuchen praktisch gleichbleibende Verunreinigungen durch Eisen in Kauf genommen, da Verunreinigungen durch die Werkstoffe der Zerkleinerungsgeräte grundsätzlich nicht zu umgehen waren und da die Verwendung von Stahl wegen seiner relativ großen Härte bzw. Abriebfestigkeit noch am günstigsten erschien. Der verwendete Glasgrieß wurde hier — abweichend von DIN 12111 — nicht durch sechsmaliges Waschen mit Wasser, sondern durch fünfmaliges Waschen von je 15 g mit 30 ml Aceton und nachfolgendes Trocknen bei 140 °C vom anhaftenden Glasstaub befreit, so daß eine gewisse Vorauslaugung des Glasgrießes durch das Waschwasser vermieden wurde. Von dem so hergestellten Glasgrieß wurden in 50 ml-Meßkölbchen aus Quarzglas jeweils 2,0 g des metallhaltigen Quarzgrießes 1 h bei einer Thermostatentemperatur von $98,0 \pm 0,2$ °C ausgelaut. Die vom Glasgrieß abgegebenen Basen wurden — nach DIN 12111 — durch Titration von 25,0 ml Auslaugflüssigkeit mit 0,01 n Salzsäure unter Verwendung von Methylrot als Indikator bei einer Umschlagfarbe entsprechend $pH = 5,2$ bestimmt.

Die Versuchsergebnisse sind als Mittelwerte aus jeweils 3 bis 6 Bestimmungen in Tabelle 3 zusammengestellt. In Spalte I sind zunächst als Bezugswerte die Auslaugwerte bei Zusatz von 2,0 g des Ausgangs Quarzgrießes verzeichnet. Die Spalten II bis VIII zeigen dann die entsprechenden Auslaugwerte bei Zugabe von 2,0 g

metallhaltigem Quarzgrieß. Durch Vergleich dieser Werte mit den Nullwerten in Spalte I ergibt sich ohne weiteres die Beeinflussung der Auslaugung durch die verschiedenen Metalle. Wie ersichtlich — und als Ergebnis a. a. O. [3] kurz mitgeteilt — haben Spuren von Kupfer, Zink, Zinn und Aluminium bei allen untersuchten Gläsern eine erhebliche Erniedrigung der Titrationswerte zur Folge. Andererseits bewirkt Nickel fast in allen Fällen eine mehr oder weniger große Erhöhung, während Silber und Eisen bei den meisten Gläsern fast keine oder geringe Effekte ergeben. Dabei dürfte im Falle des Eisens von Bedeutung sein, daß abgesehen von dem Eisengehalt des Glases selbst, gewisse Eisenverunreinigungen schon von der Herstellung des Glasgrießes her vorhanden sind, so daß der Zusatz weiterer Eisenspu-
ren von geringerer Wirkung ist. Bei dem relativ edlen Silber ist andererseits damit zu rechnen, daß in dem alkalischen Milieu die metallischen Silberspuren kaum in Lösung gehen dürften.

Die festgestellten Herabsetzungen oder Erhöhungen der Auslaugwerte der Basen durch die Metallspuren sind nur dadurch möglich, daß wenigstens eine gewisse Menge dieser Metallpartikelchen zunächst echt oder kolloiddispers in Lösung geht. Durch Mitwirkung des Luft-sauerstoffes oder auch unter Wasserstoffentwicklung dürften sich die Metalle während des Auslaugungsvorgangs in zunehmendem Maße in die entsprechenden Oxyde und Hydroxyde umsetzen und als solche zum Teil auch in der Lösung vorliegen. Wie die nach der einstündigen Heißauslaugung gelegentlich bemerkbare Verfärbung des Grießes zeigt, die im übrigen z. B. bei Kupfer anstelle des zunächst grauen Aussehens — infolge der Hydroxydbildung — einen mehr grünlichen Farbton annimmt, haftet in manchen Fällen noch ein Teil der Metallbestandteile nach der Auslaugung sichtbar an den Grießteilchen, d. h. die Ablösung der Metallspuren ist innerhalb einer Stunde nicht immer vollständig. Um zu prüfen, ob als weiterer Vorgang eine besondere spezifische Wirkung der Metalle bzw. Metallhydroxydspuren auf die Auslaugungsschicht der Silikatgläser erfolgt, war zunächst noch sicherzustellen, daß die Änderung der titrierbaren Basenmengen nicht einfach dadurch zustande kommt, daß die in Lösung gegangenen Metallhydroxyde auf Grund ihres — wenn z. T. auch sehr schwach-basischen Charakters eine hier erhebliche Neutralisationswirkung gegenüber der zur Titration benutzten 0,01 n Salzsäure entfalten.

Es wurden deshalb unter gleichen Versuchsbedingungen wie bei den Glasgrießauslaugungen — nach DIN 12111 — Heißextraktionen von je 2,0 g des metallhaltigen Quarzgrießes und zum Vergleich auch des metallfreien Ausgangs-quarzgrießes vorgenommen. Als Auslaugflüssigkeit wurde schwach alkalisches Wasser in Form einer etwa 0,00001 n

Natronlauge benutzt, weil auch bei der Glasgrießauslaugung schon beim Ansetzen des Versuchs bei Raumtemperatur

Tabelle 3. Auslaugwerte für 2,0 g Glasgrieß bei Gegenwart von 2,0 g Quarzgrieß mit oberflächlichen Metallspuren [ml 0,01 n HCl je 25 ml Auslaugflüssigkeit]

Probe Nr.	Glassorte	I. Quarz allein	II. Quarz + Cu	III. Quarz + Zn	IV. Quarz + Al	V. Quarz + Sn	VI. Quarz + Ni	VII. Quarz + Fe	VIII. Quarz + Ag
1	Geräteglas G 20	0,041	0,024	0,042	0,031	0,035	0,044	0,041	0,044
2	Geräteglas ARN	0,134	0,120	0,124	0,123	0,107	0,145	0,126	0,132
3	Thermometerglas 16 ^{III}	0,385	0,341	0,344	0,371	0,330	0,431	0,387	0,388
4	Geräteglas Wertheim	0,579	0,515	0,523	0,554	0,488	0,617	0,580	0,585
5	Infusionsflaschenglas	0,621	0,543	0,555	0,550	0,468	0,688	0,600	0,623
6	Tafelglas	0,870	0,683	0,582	0,494	0,423	0,998	0,848	0,897
7	Flaschenglas	0,905	0,760	0,710	0,675	0,630	1,039	0,862	0,880
8	Milchflaschenglas	0,984	0,863	0,861	0,804	0,786	1,085	0,992	0,990
9	Flaschenglas	1,059	0,964	0,959	0,945	0,895	1,114	1,043	1,041
10	Kronglas	1,250	0,769	0,695	0,446	0,630	1,452	1,171	1,270
11	Kathedralglas	1,377	1,014	0,745	0,418	0,467	1,554	1,381	1,361
12	Flaschenglas	1,355	1,197	1,162	1,178	1,114	1,469	1,351	1,348
13	Flaschenglas	1,463	1,401	1,383	1,322	1,320	1,524	1,481	1,470
14	Fensterglas	1,765	1,429	1,259	0,939	0,895	1,752	1,710	1,741
15	Flaschenglas	2,154	1,954	1,935	2,020	1,910	2,231	2,157	2,190

Von diesen Werten sind noch die nach Tabelle 4 ermittelten Blindwerte für den Säureverbrauch der Metallspuren abzusetzen:

Blindwerte [ml]:	—	0,001	0,016	0,003	—0,002	0,010	0,000	0,000
------------------	---	-------	-------	-------	--------	-------	-------	-------

sofort eine geringe Alkaliabgabe des Glases einsetzt, so daß die Metallwirkungen von vornherein in alkalischem Milieu stattfinden. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 4 verzeichnet.

Tabelle 4. Säureverbrauch der dispergierten Metallspuren [ml 0,01 n HCl je 25,0 ml Auslaugflüssigkeit]

Art des Metalls auf dem Quarz	Ausgangs-quarz + NaOH	Metallhaltiger Quarz + NaOH	Säureverbrauch des Metalls
Ni	0,023	0,033	0,010
Cu	0,025	0,026	0,001
Zn	0,029	0,047	0,016
Al	0,021	0,024	0,003
Ag	0,020	0,020	0,000
Sn	0,023	0,021	— 0,002

Der Säureverbrauch durch die Metallspuren, die sich als Differenz der in der 2. und 3. Spalte verzeichneten Titrationswerte ergibt, ist in der letzten Spalte angegeben. Wie aus diesen Werten hervorgeht, war nur bei Nickel und Zink eine minimale Neutralisationswirkung, bei Kupfer, Silber und Aluminium praktisch keine solche Wirkung und bei Zinn eine minimale Säurewirkung festzustellen.

Die Versuche ergaben also, daß die wesentlich größeren Änderungen der Auslaugwerte der verschiedenen Gläser durch die Kupfer-, Zink-, Aluminium-, Zinn- und Nickelspuren nicht als Folge einer gewissen Basenkapazität der in Lösung gegangenen Metallhydroxyde erklärt werden können, so daß als Ursache nur Wechselwirkungen der minimalen Metallhydroxydmengen mit der Oberfläche des Glases in Frage kommen.

3. Die Wirkung gelöster Metallsalzspuren auf die Auslaugwerte

Um die Menge der Metallspuren systematisch variieren zu können, wurden weitere Untersuchungen in der

Form durchgeführt, daß an Stelle der dispersen Metalle — auf Quarzgriß — entsprechend kleine Metallsalzmengen dem Auslaugwasser zugesetzt wurden. Es hatte dies weiterhin den Vorteil, daß auch andere Metalle wie Kobalt und Magnesium auf ihre Wirksamkeit geprüft werden konnten.

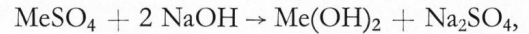
Mittels solch hochverdünnter Metallsalzlösungen als Auslaugflüssigkeit wurden an zwölf Gläsern die Änderungen der Auslaugwerte durch Kupfer, Zink, Silber, Nickel, Kobalt und Magnesium bei einem Metallgehalt von 1 µg/ml untersucht.

Wie bei den vorgenannten Versuchen wurden auch hier stets 2,0 g des acetongewaschenen Glasgrießes benutzt, denen jeweils 45 ml des metallhaltigen Auslaugwassers zugesetzt wurden; nach der Heißauslaugung und Abkühlung wurde das Reaktionsgemisch mit destilliertem Wasser auf 50,0 ml aufgefüllt. Die Metalle wurden in Form ihrer Sulfate, nur im Falle des Silbers als Nitrat, dem Auslaugwasser zugesetzt, wobei der pH-Wert möglichst bei 5,2 gehalten oder ein höherer Säuregehalt als Blindwert berücksichtigt wurde. Als Extraktionsgefäße dienten auch hier 50 ml-Meßkölbchen aus Quarzglas.

Die Ergebnisse dieser Auslaugversuche sind in Tabelle 5 zusammengestellt. Die Spalte I enthält als

Nr. 1 bis 6 zum Teil auch eine Erniedrigung bewirken. Die Differenz der Auslaugwerte mit und ohne Metallzusatz ist jeweils unter D in ml 0,01 n HCl in der Tabelle verzeichnet.

Zur Erklärung dieser Unterschiede ist zu berücksichtigen, daß die bei der Heißauslaugung abgegebenen Basen sich während des Prozesses in zunehmendem Maße mit den — wenn auch sehr geringen — Metallsalzmengen umsetzen werden nach der Reaktionsgleichung



so daß auf diese Weise unter Bildung und Adsorption von Metallhydroxyden an den Glasteilchen eine teilweise Neutralisierung der ausgelaugten Basen durch die Säurereste der Metallsalze erfolgt. Bei den hier zugefügten CuSO_4 -, ZnSO_4 -, NiSO_4 - und CoSO_4 -Mengen würde sich so maximal eine Erniedrigung der Auslaugwerte ergeben, die 0,09 ml 0,01 n HCl je 25 ml Auslaugflüssigkeit äquivalent ist. Soweit die Erniedrigungen D durch die Metallsalzspuren unter diesem Betrag liegen, können sie ganz oder zum Teil durch solche Neutralisationseffekte verursacht sein. Bei Erniedrigung der

Auslaugwerte, die über den genannten maximalen Neutralisationsbetrag hinausgehen, wie diese bei den Gläsern Nr. 3, 4, 6 bis 12 vorliegen, müssen andererseits tatsächliche Behinderungen der Basenabgabe durch die Metallsuren wirksam sein. Auch die Erhöhungen der Auslaugwerte durch NiSO_4 - und MgSO_4 -Spuren sind kaum anders zu erklären, als daß es sich hier um echte Beeinflussung des Auslaugvorganges handelt, wie dies durch die folgenden ausführlicheren Untersuchungen an einzelnen Gläsern noch deutlicher gezeigt wird.

Es sei hier erwähnt, daß früher H. WESSEL [4] einige Versuche über die Beeinflussung der Auslaugbarkeit von Glasgrieß durch die Vorbehandlung mit 0,001 n Salzlösungen von Kupfer-, Aluminium-, Zirkon- und Berylliumsalzen angestellt hat und bei der Heißaus-

laugung nach DIN 12111 für Kupfer und Aluminium ebenfalls eine Erniedrigung, für Zirkonium eine Erhöhung der Basenabgabe fand, während im Falle der Berylliumbehandlung die Ergebnisse nicht eindeutig waren. K. C. LYON [5] hatte vorher nach einer ähnlichen Vorbehandlung von Glasflaschen mit den verschiedensten Metallsalzlösungen eine Erniedrigung der aus der Glasoberfläche auslaugbaren Basen beobachtet, die bei Behandlung mit einer 0,001 n Kupferchloridlösung einen Betrag von 26% erreichte.

Tabelle 5. Auslaugwerte für 2,0 g Glasgrieß bei Gegenwart von gelösten Metallspuren in Mengen von 1 µg/ml Auslaugflüssigkeit

A = Auslaugwerte [ml 0,01 n HCl je 25 ml Auslaugflüssigkeit]
D = Differenz der Auslaugwerte gegenüber Spalte I.

Probe Nr.	Glassorte		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
			H ₂ O	H ₂ O + Cu	H ₂ O + Zn	H ₂ O + Ag	H ₂ O + Ni	H ₂ O + Co	H ₂ O + Mg
1	Geräteglas φ 20	A	0,449	0,365	0,373	0,446	0,444	0,451	0,436
		D		-0,084	-0,076	-0,003	-0,005	+0,002	-0,013
2	Geräteglas ARN	A	0,524	0,442	0,451	0,521	0,450	0,490	0,511
		D		-0,077	-0,073	-0,003	-0,074	-0,034	-0,013
3	Infusionsflaschenglas	A	0,555	0,445	0,448	0,532	0,524	0,500	0,532
		D		-0,110	-0,107	-0,023	-0,031	-0,055	-0,023
4	Flaschenglas	A	0,738	0,659	0,644	0,790	0,845	0,806	0,817
		D		-0,139	-0,154	-0,008	+0,047	+0,008	+0,019
5	Tafelglas	A	0,835	0,790	0,652	0,826	0,884	0,904	0,850
		D		-0,045	-0,183	-0,009	+0,049	+0,069	+0,015
6	Flaschenglas	A	1,010	0,887	0,895	1,015	0,981	0,975	1,012
		D		-0,123	-0,115	+0,005	-0,029	-0,035	+0,002
7	Optisches Glas	A	0,821	0,644	0,560	0,897	1,261	1,120	1,112
		D		-0,177	-0,261	+0,076	+0,440	+0,299	+0,291
8	Flaschenglas	A	0,864	0,777	0,691	0,875	0,977	0,968	0,938
		D		-0,093	-0,173	+0,011	+0,113	+0,102	+0,074
9	Kathedralglas	A	1,159	0,884	0,712	1,140	1,359	1,290	1,184
		D		-0,275	-0,447	-0,019	+0,200	+0,131	+0,015
10	Flaschenglas	A	1,265	1,170	1,101	1,289	1,330	1,295	1,318
		D		-0,095	-0,164	+0,024	+0,065	+0,030	+0,053
11	Fensterglas	A	1,640	1,430	1,155	1,668	1,893	1,727	1,685
		D		-0,200	-0,485	+0,028	+0,253	+0,087	+0,045
12	Flaschenglas	A	2,149	1,929	1,916	2,127	2,189	2,181	2,177
		D		-0,220	-0,233	-0,022	+0,040	+0,032	+0,028

Vergleichswerte die Auslaugwerte mit Wasser von pH = 5,2; die entsprechenden Werte bei Zugabe der verschiedenen Metalle in Mengen von 1 µg/ml zeigen die Spalten II bis VII.

Ein Vergleich der Auslaugwerte mit und ohne Metallzusatz ergibt, daß diese Werte am geringsten durch die Silbersalzspuren verändert werden, daß bei Kupfer- und Zinkzugaben stets Erniedrigungen festzustellen sind, während Nickel, Kobalt und Magnesium bei den Gläsern Nr. 7 bis 12 eine Erhöhung, bei den Gläsern

4. Zur Zeit- und Konzentrationsabhängigkeit der Metallwirkungen. Auffallende Empfindlichkeit einzelner Gläser

Zur weiteren Klärung dieser Metallwirkungen auf die Auslaugung war es von besonderem Interesse, die Abhängigkeit dieser Beeinflussungen von der Metallkonzentration, der Glasgrießmenge und der Auslaugzeit zu ermitteln. Für solche Untersuchungen erschien vor allem ein optisches Glas, ein Brillenkronglas, das sich bei den vorausgegangenen Versuchen als sehr metallempfindlich erwiesen hatte und dessen Zusammensetzung in Kapitel 6 angegeben ist, aufschlußreich, da es zudem als feingekühltes Glas noch den Vorteil größerer Homogenität und Spannungsfreiheit hatte. Um den daraus hergestellten Glasgrieß durch den Siebvorgang möglichst wenig zu verunreinigen, wurde die Siebzeit mit Stahlsieben auf 2 min beschränkt.

Die Auswirkungen verschiedener Konzentrationen der zugesetzten Metallsalze auf die Auslaugwerte dieses Glases ist aus Tabelle 6 zu ersehen und in Bild 2 für die

Tabelle 6. Auslaugwerte für ein Brillenkronglas bei verschiedenen Metallsalzgehalten der wäßrigen Auslaugflüssigkeit

Metallkonzentration in der Auslaugflüssigkeit [$\mu\text{g/ml}$]	Nach 1 h Auslaugung bei 98 °C [ml 0,01 n HCl je 25 ml Auslaugflüssigkeit]					
	Cu	Zn	Ag	Ni	Co	Mg
0	0,866	0,880	0,860	0,850	0,858	0,864
0,5	0,738	0,683	0,880	1,024	1,005	0,976
1,0	0,644	0,560	0,897	1,261	1,120	1,112
2,0	0,490	0,432	0,889	0,929	0,929	1,079
5,0	0,254	0,302	0,871	0,689	0,722	0,881
10,0	0,081	0,221	0,817	0,430	0,535	0,731

Metalle Kupfer, Nickel und Silber anschaulich dargestellt. Aus diesen Versuchsergebnissen geht hervor, daß bei der Heißauslaugung solchen Glasgrießes unter den Konzentrationsverhältnissen der deutschen Normvorschrift DIN 12111 2,0 Glasgrieß in 50 ml Reaktionsgemisch — durch Zusatz gelöster Metallmengen der Größenordnung 1 μg Metall/ml im Falle von Nickel, Kobalt und Magnesium bereits maximale Erhöhungen der Auslaugwerte, durch solche Kupfer- und Zinkmengen erhebliche Erniedrigungen herbeigeführt werden, während Silber auch hier praktisch nur einen geringen Einfluß erkennen läßt. Bei noch weiterer Erhöhung der Metallsalzzusätze über 2 $\mu\text{g/ml}$ hinaus ergeben sich — abgesehen von Silber — für sämtliche vorgenannten Metalle zunehmende Erniedrigungen der Auslaugwerte, die durch eine fortschreitende Neutralisation der ausgelaugten Basen als Folge der Ausfällung der entsprechenden Metallhydroxyde zustandekommen. Bei Zugabe von 10 μg Metall/ml waren bereits sichtbare Ausfällungen von Metallhydroxyden z. B. $\text{Cu}(\text{OH})_2$ zu erkennen; bei Silber wird die Löslichkeitsgrenze noch nicht erreicht.

Die Beeinflussung der Auslaugwerte von solchem Glasgrieß wird wesentlich ausgeprägter, wenn man die Zeitabhängigkeit der Auslaugung über mehrere Stunden verfolgt. In Bild 3 ist der zeitliche Verlauf der Basenabgabe eines solchen Brillenkronglases bei Zugabe von Kupfer-, Zink- und Nickelspuren in Mengen von 1 $\mu\text{g/ml}$ für eine vierstündige Auslaugzeit bei 98 °C dargestellt. Aus dem Diagramm ergibt sich, daß sowohl die er-

niedrigende Wirkung des Kupfers und Zinks wie auch die erhöhende Wirkung des Nickels nach vierstündiger Auslaugung nicht nur fortbestehen, sondern in erheblich verstärktem Maße in Erscheinung treten. Die Erniedrigungen durch Kupfer und Zink betragen 35 bzw. 40%, die Erhöhung durch Nickel fast 50% des Wasser-

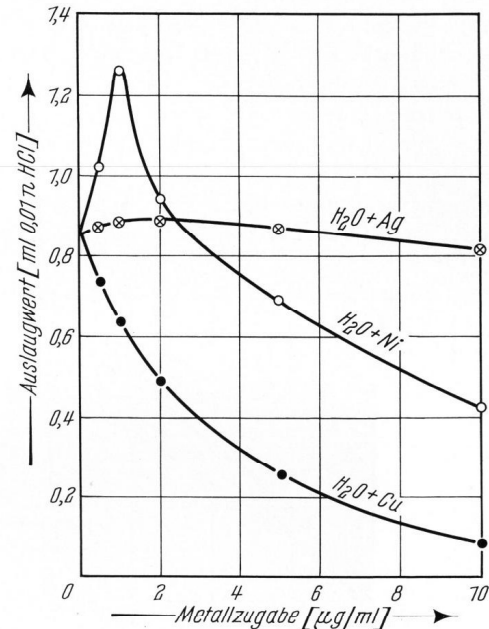


Bild 2. Basenabgabe von Kronglas bei Zugabe verschiedener Metallmengen.

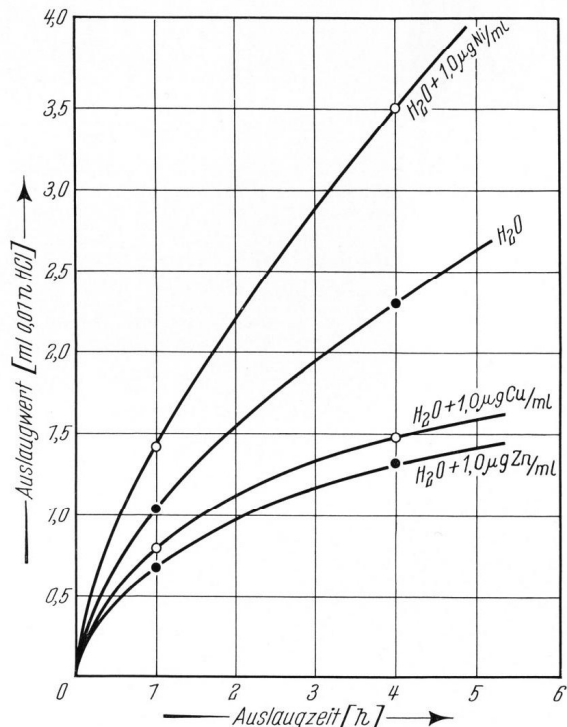


Bild 3. Basenabgabe von Kronglas B 260 bei Zugabe verschiedener Metallsalzspuren.

wertes. Es handelt sich hier also um Beträge, die keineswegs mehr durch Neutralisationsvorgänge oder dgl. erklärt werden können, sondern die vielmehr durch eine tatsächliche Änderung des Auslaugvorganges unter der Wirkung der Metallspuren verursacht sein müssen.

Da für den zeitlichen Verlauf der Auslaugung nach den Untersuchungen von G. KEPPELER und W. THO-

MAS-WELZOW [6] die Diffusion der aus dem Glas hydrolytisch abgespaltenen Alkalien als langsamster und daher geschwindigkeitsbestimmender Vorgang anzusehen ist, müßte sich unter idealen Versuchsbedingungen, wie sie von E. BERGER [7] im einzelnen angegeben wurden, ein parabelförmiger Verlauf der Zeitkurven ergeben, d. h. die Auslaugwerte nach 4 h müßten den doppelten Betrag der Einstundenwerte erreichen. Wie aus Bild 3 ersichtlich, ist dies hier für die Auslaugung mit reinem Wasser auch unter den konventionellen Versuchsbedingungen nach DIN 12111 praktisch der Fall. Bei Gegenwart der erniedrigenden Metalle Kupfer und Zink erfolgt die Auslaugung stärker verzögert als es dem parabelförmigen Verlauf mit reinem Wasser entspricht. Bei Nickel ist umgekehrt die Auslaugung in Richtung

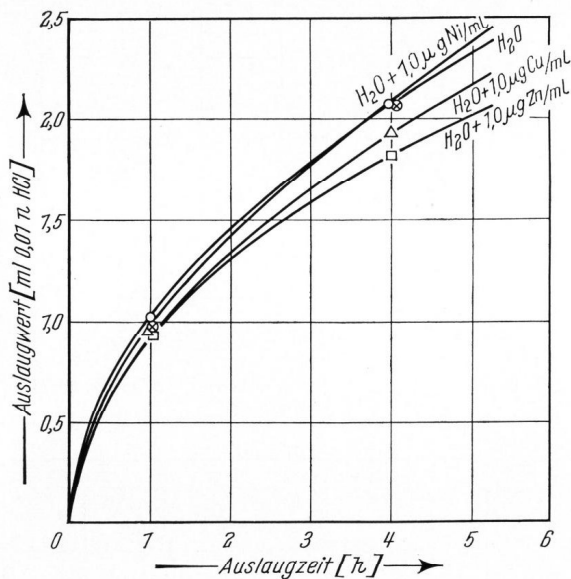


Bild 4. Basenabgabe eines Flaschenglases bei Zugabe verschiedener Metallsalzsäuren.

einer mehr geradlinigen Abweichung von der Parabel verstärkt. Die verzögernde Wirkung dürfte auf eine gehemmte Diffusion der Basen durch die Wechselwirkung des Kupfer- bzw. des Zinkhydroxyds mit der gequollenen Oberflächenschicht des Glases zurückzuführen sein, während das Nickel anscheinend eine zusätzliche Auflösung der obersten Glasschichten und damit eine erhöhte Basenabgabe bewirkt; denn es zeigte sich, daß gleichzeitig auch eine erhebliche Zunahme der in Lösung gehenden Kieselsäure festzustellen ist.

Wie die entsprechenden Auslaugkurven eines weniger metallempfindlichen Glases, nämlich eines Flaschenglases, bei Zugabe von gelösten Metallsalzsäuren bis zu 4 h verlaufen, ist in Bild 4 ersichtlich. Auch hier ergibt sich eine mäßige Erniedrigung der Auslaugwerte durch Kupfer- und Zinkspuren, doch zeigt sich praktisch keine Erhöhung durch das in echt gelöster Form zugegebene Nickel.

Andererseits gibt es einzelne Gläser, die in der Metallempfindlichkeit eine eigenartige Mittelstellung einnehmen. So zeigt z. B. das bekannte Thermometerglas 16^{III} des Jenaer Glaswerks Schott & Gen., Mainz, nach einstündiger Heißauslaugung in Gegenwart von Ni-, Co- oder Mg-Salzsäuren noch keine erheblichen Unterschiede gegenüber den Auslaugwerten mit reinem Wasser. Doch ergibt sich bei noch längerer Auslaugung, also über 1 h hinaus, bei Gegenwart von Ni-Spuren eine zunehmend höhere Basenabgabe des Glasgrießes, die nach 4 h den Auslaugwert von reinem Wasser um nahezu 50% übersteigt, wie dies aus Bild 5 ersichtlich ist; es reichen dazu Nickelmen- gen von 0,1 µg/ml Auslaugflüssigkeit aus. Die Erhöhungen auf Zusatz von gelösten Kobaltspuren sind praktisch die gleichen; bei Magnesiumspuren sind sie etwas niedriger. Die Wirkung der als Salz in gelöster Form zugegebenen Nickelspuren tritt also im Gegensatz zu der des dispersen Nickels (auf Quarzgrieß) erst nach Ablauf der einstündigen Heißauslaugung deutlich in Erscheinung, also in der 2., 3. und 4. h der Auslaugung. Dies beobachtet man auch, wenn man anders verfährt, wenn man nämlich nur 1 h bei Zusatz von Nickelsalzsäuren auslaugt und erst nach dem Auswaschen des einstündig ausgelaugten Grießes eine zweite Auslaugung mit reinem Wasser als Auslaugflüssigkeit, d. h. ohne Zusatz von Nickelspuren, anschließt. Auch in diesem Fall zeigt der Glasgrieß, der bei der ersten Auslaugung unter Zugabe von Nickelspuren ausgelaugt wurde, schon nach einstündiger Zweitauslaugung fast doppelt so hohe Auslaugwerte wie der Glasgrieß, der bei der ersten Auslaugung mit reinem Wasser ausgelaugt wurde. Daraus geht eindeutig hervor, daß der wirksame Teil der Nickelspuren nach einstündiger Heißauslaugung fest auf der Oberfläche des Glasgrießes sitzt.

ung, also über 1 h hinaus, bei Gegenwart von Ni-Spuren eine zunehmend höhere Basenabgabe des Glasgrießes, die nach 4 h den Auslaugwert von reinem Wasser um nahezu 50% übersteigt, wie dies aus Bild 5 ersichtlich ist; es reichen dazu Nickelmen- gen von 0,1 µg/ml Auslaugflüssigkeit aus. Die Erhöhungen auf Zusatz von gelösten Kobaltspuren sind praktisch die gleichen; bei Magnesiumspuren sind sie etwas niedriger. Die Wirkung der als Salz in gelöster Form zugegebenen Nickelspuren tritt also im Gegensatz zu der des dispersen Nickels (auf Quarzgrieß) erst nach Ablauf der einstündigen Heißauslaugung deutlich in Erscheinung, also in der 2., 3. und 4. h der Auslaugung. Dies beobachtet man auch, wenn man anders verfährt, wenn man nämlich nur 1 h bei Zusatz von Nickelsalzsäuren auslaugt und erst nach dem Auswaschen des einstündig ausgelaugten Grießes eine zweite Auslaugung mit reinem Wasser als Auslaugflüssigkeit, d. h. ohne Zusatz von Nickelspuren, anschließt. Auch in diesem Fall zeigt der Glasgrieß, der bei der ersten Auslaugung unter Zugabe von Nickelspuren ausgelaugt wurde, schon nach einstündiger Zweitauslaugung fast doppelt so hohe Auslaugwerte wie der Glasgrieß, der bei der ersten Auslaugung mit reinem Wasser ausgelaugt wurde. Daraus geht eindeutig hervor, daß der wirksame Teil der Nickelspuren nach einstündiger Heißauslaugung fest auf der Oberfläche des Glasgrießes sitzt.

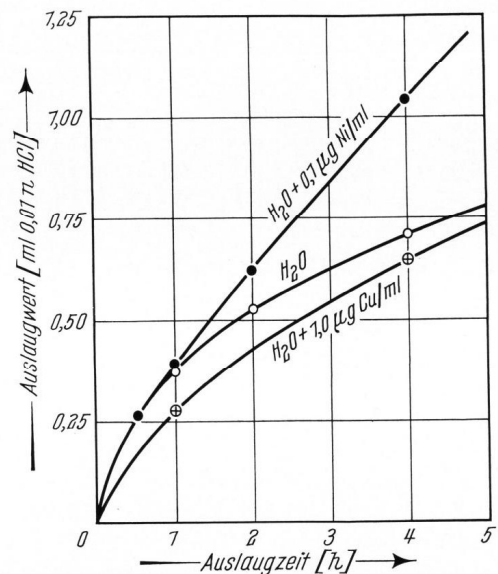


Bild 5. Basenabgabe von Thermometerglas 16^{III} bei Zugabe verschiedener Metallsalzsäuren.

An einem anderen Glas, dem vor der Heißauslaugung Zinkspuren von 1 µg/ml zugesetzt wurden, konnte analytisch mittels Dithizon direkt nachgewiesen werden, daß nach einstündiger Heißauslaugung bei 98 °C über 70% des Zinks an den Glasgrieß angelagert waren, während das restliche Zink in der Auslaugflüssigkeit gefunden wurde. Die Verteilung der hier zehnfach kleineren Nickelmen- gen konnte auf diese analytische Weise nicht erfaßt werden, dürfte aber auf radioaktivem Wege zu ermitteln sein.

Neben dem eigenartigen Verhalten dieses Glases, daß die erhöhte Basenabgabe durch Nickelspuren erst nach einstündiger Heißauslaugung, also erheblich verzögert, aber deutlich in Erscheinung tritt, ist bemerkenswert, daß die erhöhte Basenabgabe auch während der ersten

Stunde einer Zweitauslaugung mit destilliertem Wasser als Auslaugflüssigkeit erfolgt, d. h. daß in diesem Stadium der bereits angelagerten Ni- oder Co-Spuren eine merklich alkalische Reaktion der Auslaugflüssigkeit keine Vorbedingung für diese Metalleffekte ist. Es sei noch erwähnt, daß die Nickelwirkungen auch bei mehrstündiger Auslaugung kleinerer Glasgrießmengen z. B. von 0,5 g in erheblichem Betrag auftreten.

Auch bei halbstündiger Auslaugung im Autoklaven bei 120 °C, d. h. unter den Prüfbedingungen der Vorschrift des amerikanischen Arzneibuches USP XVI [8], wurden bei Gegenwart von Nickel- und Kobaltspuren mehr als 30%ige, bei Magnesiumspuren etwa 20%ige Erhöhungen der ausgelaugten Basenmengen beobachtet.

5. Über die Beeinflussung der Spurenwirkungen durch das Gefäßmaterial. — Weitere Fragen der Reproduzierbarkeit

Daß derartige Spurenreaktionen selbst wieder spurempfindlich sind, ist selbstverständlich und besonders wichtig für die Reproduzierbarkeit solcher Versuchsergebnisse. Es zeigte sich dies sehr sinnfällig bei vierstündigen Auslaugungen des schon genannten Brillenkronglases in Gegenwart von Magnesiumspuren, d. h. eines Salzes, dessen Lösungen nicht zur Hydrolyse neigen und daher praktisch neutral reagieren. Die Abhängigkeit der 4-Stundenauslaugwerte von den MgSO₄-Zugaben ist aus Tabelle 7 zu ersehen und in Bild 6 dargestellt. Wie die obere Kurve zeigt, ergibt sich ein ausgeprägtes Maximum der Basenabgabe bei 1 µg Mg/ml, und zwar von 50% höherem Wert als mit reinem Wasser. Bei noch höheren MgSO₄-Zugaben sinken die Auslaugwerte kontinuierlich ab, was durch eine zunehmende Ausfällung von Magnesiumhydroxyd mitbedingt sein dürfte. Andererseits steigen die Auslaugwerte von 0 bis 1 µg Mg/ml, d. h. bis zur Erreichung des Maximums, recht regelmäßig an, so daß man fast versucht sein könnte, diese Magnesiumempfindlichkeit eines solchen Glases analytisch zur Bestimmung von Magnesiumspuren zu benutzen. Gerade diese Magnesiumempfindlichkeit läßt im übrigen erkennen, welche Bedeutung einer möglichst absoluten Sauberkeit der Gefäße und des verwendeten Wassers zukommt, besonders weil auch das Leitungswasser oft merkliche Mg-Mengen enthält. Da das Kronglas Barium enthält, das sich mit den SO₄-Ionen umsetzen könnte, ist es nicht unwichtig, daß sich praktisch die gleiche Kurve auch bei Zusatz von Magnesiumacetatspuren ergab.

Die der oberen Kurve zugrundeliegenden Auslaugungen wurden wie hier normal in Extraktionskolben aus Quarzglas vorgenommen. Wurden jedoch gleichdimensionierte Geräte aus Jenaer Glas G 20 benutzt, so ergaben sich wesentlich niedrigere Auslaugwerte, wie sie in der mittleren Kurve dargestellt sind. Schon die Anfangswerte, die Werte mit reinem Wasser, zeigen erhebliche Unterschiede. Das Maximum ist stark abgeflacht und liegt bei größeren MgSO₄-Zugaben von etwa 3 µg Mg/ml. Möglicherweise spielen hier Einflüsse von Borsäurespuren aus dem Borosilikatglas eine Rolle. Es ist in diesem Zusammenhang bemerkenswert, daß die auffallenden Magnesiumwirkungen nur andeutungsweise auftraten, wenn an Stelle von jeweils 2,0 g Glasgrieß nur 0,2 g Glasgrieß 4 h bei 98 °C in Quarzgefäßen ausgelaugt wurden. Einige der sich ergebenden Werte sind durch die untere gestrichelte Kurve ver-

anschaulicht. Es dürfte dieses unterschiedliche Verhalten bei verschiedenen Grießmengen damit zusammenhängen, daß bei der Auslaugung von nur 0,2 g Glasgrieß durch die dann entsprechend geringeren Basenabgaben der p_H-Wert der Auslaugflüssigkeit noch nicht nahe genug an den p_H-Bereich von etwa 10,5 herangekommen ist, bei dem Magnesiumhydroxyd auszufallen beginnt und dementsprechend verstärkt dazu neigt, an den Glas- teilchen adsorbiert zu werden.

Es sei hier noch erwähnt, daß auch die 1 h-Auslaugwerte für 2,0 g des acetongewaschenen Grießes ebenfalls beachtliche Unterschiede aufweisen, je nachdem die Auslaugung in Quarzglas- oder G 20-Gefäßen vorgenommen wurde. Denn gegenüber dem Auslaugwert in Quarzgefäßen von 1,165 ml 0,01 n HCl wurde in G 20-Gefäßen ein Wert von 1,019 gefunden, der also 14% niedriger liegt; bei wassergewaschenem Glasgrieß entsprechend DIN 12111 waren diese Unterschiede geringer.

Zur Reproduzierbarkeit dieser Versuche sei noch mitgeteilt, daß die hochverdünnten Metallösungen nur in Polyäthylenflaschen hergestellt und nur in frischem

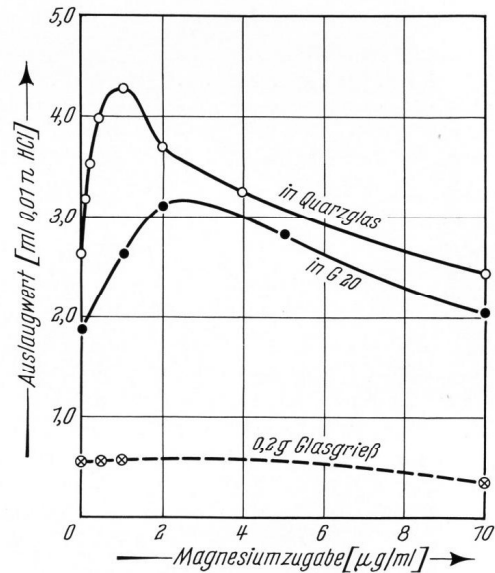


Bild 6. Basenabgabe von Kronglas bei Zugabe von Magnesiumspuren.

Zustand verwendet wurden. Die mengenmäßige Abmessung dieser Lösungen erfolgte nicht in Pipetten oder Büretten, sondern durch Wägen. Die benutzten Extraktionskölbchen aus Quarz wurden vor jedem Versuch mittels verdünnter Flußsäure von anhaftenden Metallspuren gereinigt und nach mehrfachem Spülen in destilliertem Wasser 1/2 h ausgedämpft.

Tabelle 7. Auslaugwerte von Kronglas bei Zusatz von Magnesiumspuren in Gefäßen aus Quarzglas und Schottglas G 20

Mg-Zusatz [µg/ml]	Nach 4 h Auslaugung bei 98 °C [ml 0,01 HCl je 25 ml Auslaugflüssigkeit]		
	2,0 g Kronglas in Quarz	2,0 g Kronglas in G 20	0,2 g Kronglas in Quarz
0	2,66	1,89	0,535
0,1	3,18	—	—
0,2	3,51	—	0,540
0,4	3,96	—	—
1,0	4,28	2,63	0,568
2,0	3,72	3,10	—
4,0	3,27	—	—
5,0	—	2,80	—
10,0	2,43	2,07	0,319

6. Zur Frage der Wirkungsweise der Metallspuren

Besonders auffallend sind die erheblichen Erhöhungen der Auslaugwerte durch minimale Nickel-, Kobalt- oder Magnesiumzugaben von 0,1 μg bis 1,0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ Auslaugflüssigkeit sowie die Beobachtung, daß offenbar bei diesen Metallzugaben bereits maximale Erhöhungen erreicht werden. Zur Erklärung dieser überraschenden Spurenwirkungen ist vor allem in Betracht zu ziehen, daß es sich hier um ausgesprochene Oberflächenreaktionen handelt und daß daher die Frage nahe liegt, ob die maximalen Wirkungen vielleicht durch eine bestimmte Oberflächenbedeckung des Glasgrießes mit Metallatomen bzw. Metallionen gegeben sind. Praktisch wäre in dieser Hinsicht das Ausmaß der Oberflächenbedeckung von 2,0 g Normalglasgrieß durch 4,5 μg bzw. 45 μg Nickel in Form von Ni-Ionen quantitativ abzuschätzen. Es ist dies mit Hilfe der von V. M. GOLDSCHMIDT [9] angegebenen Ionenradien und der LOSCHMIDT'schen Zahl möglich. Bei einem Ionenradius für Ni von $r = 0,78 \text{ \AA}$ ergibt sich, wenn man die relativ geringe Hydratation vernachlässigt, eine Flächenbedeckung für 4,5 μg Ni von

$$F = n \cdot \pi \cdot r^2 = \frac{6,02 \cdot 10^{23} \cdot 4,5 \cdot 10^{-6} \cdot \pi \cdot 7,82 \cdot 10^{-18}}{58,69} = 8,8 \text{ cm}^2.$$

Die Oberflächenbedeckung für 45 μg entsprechend einer Ni-Zugabe von 1,0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ beträgt entsprechend berechnet 88 cm^2 , für 45 μg Mg 212 cm^2 . Da sich diese Metallmengen hier jeweils auf 2,0 g Glasgrieß verteilen, entfallen auf 1,0 g die halben Beträge, also 4,4 cm^2 , 44 cm^2 bzw. für Mg 106 cm^2 . Die spezifische Oberfläche von 1,0 g Normalglasgrieß dürfte andererseits nach älteren und neueren Untersuchungen zwischen 120 cm^2 und 200 cm^2 liegen. Aus diesen Zahlenwerten ergibt sich, daß die Metallspuren nur einen Teil der Glasgrießoberfläche monoatomar zu bedecken vermögen, der bei einer Zugabe von

0,1 μg Ni/ml Auslaugflüssigkeit	2,2 bis 3,7%
1,0 μg Ni/ml Auslaugflüssigkeit	22 bis 37 %
1,0 μg Mg/ml Auslaugflüssigkeit	53 bis 88 %

maximal betragen dürfte. Tatsächlich wird die Oberflächenbedeckung nicht immer den maximalen Betrag erreichen, da die Metallhydroxydspuren, insbesondere im Fall des Magnesiumhydroxyds, nicht vollständig an der Glasoberfläche adsorbiert sein werden. Immerhin scheint auf Grund dieser einfachen Abschätzung der Schluß berechtigt, daß die maximalen Erhöhungen der Auslaugwerte durch Nickel-, Kobalt- oder Magnesiumspuren bereits bei einer größenordnungsmäßig monoatomaren Bedeckung der Glasoberfläche durch Ni-, Co- oder Mg-Ionen auftreten.

Was den Vorgang der Anlagerung der minimalen Metallmengen an die Glasoberfläche anbelangt, so sprechen insbesondere die Magnesiumversuche dafür, daß die Anlagerung der gelösten Metallspuren nur dann in erheblichem Maße erfolgt, wenn die Alkalität der Auslaugflüssigkeit, d. h. ihr pH -Wert eine ausreichende Höhe erreicht hat, so daß sich die Metalle in der Hydroxydform auf den Glasteilchen niederschlagen können. In diesem Zusammenhang sind die pH -Werte von Interesse, bei denen allgemein eine Fällung der hier in Frage kommenden Metallhydroxyde eintritt. Die von H. T. S. BRITTON u. a. [10] angegebenen Werte sind in Tabelle 8 zusammengestellt.

Tabelle 8. Optimale pH -Werte für die Fällung der Hydroxyde verschiedener Metalle

Metalle	Fällung bei pH -Wert	Metalle	Fällung bei pH -Wert
Sn	2,0	Fe ²⁺	5,5
Fe ³⁺	2,0	Ni	6,2
Al	4,3	Co	6,8
Zn	5,4	Ag	9,3
Cu	5,4	Mg	10,5

Es ist bemerkenswert, daß für die erniedrigenden Metalle Sn, Al, Zn, Cu das Fällungsoptimum der Hydroxyde im sauren, für die erhöhenden Metalle Ni, Co, Mg mehr im alkalischen Gebiet liegt.

Auch die Wirkung der auf Quarzgrieß erzeugten dispersen Metallspuren muß, wie erwähnt, über die Form der Metallhydroxyde erfolgen. Die Anlagerung selbst könnte für Hydroxydteilchen von kolloider Größe nach Art der gegenseitigen Flockung entgegengesetzt elektrisch geladener Kolloide zustande kommen, da — wie aus der Literatur [11] bekannt — die Glasteilchen in Wasser negativ elektrisch, die Metallhydroxyde aber meist positiv geladen sind. Auch soweit die Metallspuren als Metallionen in der Auslaugflüssigkeit vorliegen, werden die negativ geladenen Glasteilchen eine elektrische Anziehung auf die positiv geladenen Metallionen ausüben.

Nach der Adsorption wären im Sinne der WEYLSchen Abschirmungstheorie Polymerisationsreaktionen der Metallhydroxyde mit den Silikatgruppen des Kieselsäurerüsts zu erwarten, die zu filmartigen und die Diffusion hemmenden Oberflächenschichten führen, wie sie z. B. bei der Reaktion mit Aluminiumhydroxyd [12] entstehen und für die starke Hemmung der alkalischen Korrosion des Aluminiums durch Wasserglas verantwortlich gemacht werden. Ähnliche Wirkungen sind vom Zink [13] bekannt und dürften auch bei Kupfer vorliegen. Nachdem W. A. WEYL [14] die günstige Wirkung von Zinnsalzen bei der Verspiegelung des Glases durch eine Verminderung seiner hydrophilen Eigenschaften deutet, scheint in gleicher Weise die Herabsetzung der Auslaugwerte durch Zinnsuren verständlich.

Es sei in diesem Zusammenhang erwähnt, daß auch H. SCHRÖDER [15] bei seinen Untersuchungen über das Verhältnis von Abätzung und Auslaugung von Glas in Elektrolytlösungen bei pH -Werten nahe 7 fand, daß die Herabsetzung der Abätzung zugunsten der Auslaugung durch die Wirkung zugesetzter Aluminiumsalze dann besonders stark auftritt, wenn diese basischen Aluminiumverbindungen in kolloiddisperser Form vorliegen. Es wird dies von SCHRÖDER allerdings so gedeutet, daß diese Aluminiumkolloide als Aluminiumreserve wirksam sind und die zum Ablauf des speziellen Auslaugungsprozesses erforderliche Al-Konzentration aufrecht erhalten.

Chemisch wesentlich schwieriger zu erklären als die erniedrigende Wirkung der vorgenannten Metalle auf die Auslaugung ist die beobachtete Erhöhung der Basenabgabe durch Ni-, Co- und Mg-Spuren, die allerdings in erheblichem Maße auch nur an wenigen Gläsern festgestellt wurde. Lediglich aus dem Effekt selbst mit dem gleichzeitigen Anstieg der in Lösung gehenden

Kieselsäure kann man schließen, daß diese stärker basischen Metallionen wohl über die sich bildenden Komplexe mit der Kieselsäure eine erhöhte Aufquellung der oberflächlichen Glasgelschicht bewirken dürften, die vielleicht durch eine mögliche Ausweitung der Mikroporen oder eine beschleunigte Abtragung der obersten Glasschicht zur Vergrößerung der Basenabgabe führt. Zur weiteren Aufklärung scheint es indessen zunächst notwendig, die chemische Zusammensetzung sowohl der beiden Glassorten, die diese Erscheinungen in besonderem Maße zeigen, wie auch die bei der Auslaugung in Lösung gehenden Glasbestandteile in Abhängigkeit von der Zeit analytisch genauer zu bestimmen. Von dem benutzten Kronglas B 260 sowie von dem Thermometerglas 16^{III} sind folgende Angaben über ihre Zusammensetzung bekannt:

Kronglas: 70% SiO₂, 9% Na₂O, 8% K₂O, 9,5% CaO, 2% BaO;

Thermometerglas: 16^{III} 67,3% SiO₂, 2,5 Al₂O₃, 2% B₂O₃, 14% Na₂O, 7% CaO, 7% ZnO, 0,2% MnO.

Es ist beachtlich, daß so verschieden zusammengesetzte Gläser ein gleichartiges Verhalten gegenüber Nickel-, Kobalt- und Magnesiumspuren zeigen.

Zur Frage der homogenen Zusammensetzung des Kronglases sei noch vermerkt, daß offenbar geringe Unterschiede in der Zusammensetzung die Metallempfindlichkeit dieses Glases erheblich ändern können, denn von drei größeren Proben, angeblich eines Gusses, zeigte eine Probe sehr ausgeprägte, die anderen beiden Proben zwar gleichartige, aber nicht so große Effekte. Bei den Proben des Thermometerglases 16^{III} ergaben verschiedene Lieferungen gewisse Unterschiede in der absoluten Größe der Auslaugwerte, doch traten die beschriebenen Metallempfindlichkeiten bei allen untersuchten Proben gleichmäßig auf.

7. Praktische Folgerungen für die Glasprüfvorschriften zur Bestimmung der Wasserbeständigkeit des Glases

Für die Bestimmung der Wasserbeständigkeit des Glases mittels der aus Glasgrieß heiß ausgelaugten Basen — z. B. nach DIN 12111 oder dem Autoklavengrießverfahren in USP XVI — ergeben sich aus den mitgeteilten Versuchsergebnissen folgende Forderungen:

1. Bei der Herstellung des Glasgrießes sind Siebgeräte zu vermeiden, die beim Sieben Kupfer-, Zink-, Aluminium- oder Zinnsuren an die Oberfläche des Glasgrießes abgeben, da diese Metalle die aus dem Glas auslaugbaren Basenmengen erheblich herabsetzen können.

2. Nach den in Bild 1 mitgeteilten Siebzeit-Auslaugwert-Kurven ergeben sich die höchsten Auslaugwerte bei Verwendung von Perlon- und Silbersieben, niedrigere bei Stahlsieben und die niedrigsten bei Kupferbronzesieben. Sollten sich die hohen Werte mit Perlon- und Silbersieben bei genauer Überprüfung als zutreffend, insbesondere nicht durch Sondereffekte bedingt, erweisen, so wären für exakte Prüfungen der Auslaugbarkeit von Glas nur solche Siebe aus Perlon oder Silber zu empfehlen. Daß die Auslaugwerte mit den Kupferbronzesieben entsprechend der Kurve für Kupferbronze am tiefsten liegen, ist nach den hier mitgeteilten Ergeb-

nissen verständlich. Wesentlich höher liegen die Auslaugwerte für die Stahlsiebe, doch spricht der starke Abfall der Kurve für Stahl in den ersten Minuten zum mindesten hier ebenfalls für eine gewisse Erniedrigung der Auslaugwerte. Allerdings beziehen sich diese Siebzeitkurven auf das metallempfindliche Kronglas B 260. Für normale Gläser, die meist schon selbst einen gewissen Eisengehalt aufweisen, sind die Unterschiede bei verschiedenen Siebwerkstoffen nicht so groß. Daher stellen die mechanisch widerstandsfähigen Stahlsiebe gegenüber den nicht so verschleißfesten Perlon- oder Silbersieben, die im übrigen meist nur als Sonderanfertigung erhältlich sind, einstweilen für die praktische Glasprüfung die günstigste Kompromißlösung dar, und sie wurden deshalb auch von der ISO¹⁾ mit gewissem Recht für diese Zwecke empfohlen.

3. Da die Menge der metallischen Verunreinigungen eines Glasgrießes durch Metalle der benutzten Siebsätze proportional der Siebzeit ist, sollte die Gesamtsiebzeit auf ein Minimum — bei Benutzung einer Siebmaschine auf etwa 5 min — beschränkt werden.

4. Soweit das zum Waschen und Auslaugen des Glasgrießes benutzte destillierte Wasser aus Metallapparaturen stammt, ist sicherzustellen, daß das Wasser nicht zu große Spuren an Kupfer, Zink, Zinn und Aluminium enthält. Auch beim Waschen des Glasgrießes werden bereits Metallspuren aus dem Wasser von dem Glas adsorbiert; insoweit wäre das bei ausländischen Grießmethoden vorgeschriebene Waschen mit Aceton vorteilhafter. Bei einzelnen metallempfindlichen Gläsern können auch durch Nickelspuren, die z. B. von innen vernickelten Siebgeräten herrühren, fehlerhafte, meist zu hohe Auslaugwerte erhalten werden. Bei besonders empfindlichen Gläsern kann es notwendig sein, Extraktionsgefäße aus Quarzglas zu verwenden.

8. Zusammenfassung

Die Ergebnisse der hier mitgeteilten Untersuchungen lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

1. Bei der Untersuchung von 15 Silikatgläsern auf ihre Wasserbeständigkeit nach dem deutschen Grieß-Titrationsverfahren DIN 12111 wurde festgestellt, daß bei der Heißauslaugung von Glasgrieß mit Wasser die Mengen der in Lösung gehenden Basen durch Spuren kolloiddispersen metallischen Kupfers, Zinks, Zinns und Aluminiums mehr oder weniger erniedrigt werden. Bei Gegenwart von Nickelspuren wurden auch Erhöhungen der Basenabgabe beobachtet. In gleicher Weise wirken auch solche metallischen Verunreinigungen des Glasgrießes, die bei dessen Herstellung durch das Sieben mittels Metallsiebgeräten auf die Glasteilchen gelangen.

2. Auch auf Zusatz solcher Metalle in Form von Metallsalzspuren zu dem Auslaugwasser in Mengen von 1 µg/ml wurden bei 12 Silikatgläsern durch Kupfer und Zink Erniedrigungen der ausgelaugten Basenmengen, durch Nickel-, Kobalt- und Magnesiumspuren zum Teil auch Erhöhungen festgestellt, während Silber keinen ausgeprägten Einfluß erkennen ließ.

3. Die Wirkungen der Metalle sind bei den einzelnen Gläsern verschieden groß. An einem sehr empfindlichen Silikatglas, dem Kronglas B 260, wurde die Abhängig-

¹⁾ International Organisation for Standardization.

keit der Wirkungen der als Metallsalz in echt gelöster Form zugesetzten Metalle von der Auslaugzeit und der Konzentration der Metallspuren untersucht. Nach 4 h Heißauslaugung betragen die Erniedrigungen durch Kupfer- oder Zinkmengen von 1,0 $\mu\text{g/ml}$ Auslaugflüssigkeit 35 bzw. 40% des Wasserwerts, die Erhöhungen durch Nickel-, Kobalt- oder Magnesiummengen von 1 $\mu\text{g/ml}$ 40 bis 50% des Wasserwertes. Ähnliche Erhöhungen durch Ni-, Co- oder Mg-Spuren wurden auch beim Thermometerglas 16^{III} nach 4 h Heißauslaugung festgestellt.

4. Bei der hier fast ausschließlichen Verwendung von Extraktionsgefäßen aus Quarzglas wurden maximale Erhöhungen der Auslaugwerte des Kronglases bei Ni-, Co- oder Mg-Zugaben von etwa 1,0 $\mu\text{g/ml}$ beobachtet. Quantitative Abschätzungen ergaben, daß diese Metallmengen größenordnungsmäßig einer nur monoatomaren Bedeckung der Oberfläche des Glasgrießes mit Ni-, Co- oder Mg-Ionen entsprechen. Die Erniedrigungen der Auslaugwerte durch Cu-, Zn-, Sn- und Al-Spuren lassen sich im Sinne der WEYLSchen Abschirmungstheorie erklären.

9. Schrifttum

- [1] WIEGEL, E.: Zur Bestimmung der Wasserbeständigkeit des Glases nach dem deutschen Grieß-Titrationsverfahren DIN 12111. Glastechn. Ber. **29** (1956) S. 137–144.
- [2] WIEGEL, E.: Zur Auslaugbarkeit von Normal-Glasgrieß unterschiedlicher Herstellung. Vortrag im Fachauschuß I der DGG am 31. 3. 1959. Glastechn. Ber. **30** (1957) S. 363–364.
- [3] WIEGEL, E.: In: Wiss. Abh. Phys.-Techn. Bundesanstalt **10** (1958) S. 28, (Inhaltsangaben) Abh. Nr. 175. Auslaugbarkeit des Glases bei Einwirkung von kolloid-dispersen Metallen und Metallhydroxyden auf die Glasoberfläche.
- [4] WESSEL, H.: Die Bestimmung der hydrolytischen Klasse technischer Gläser nach dem Normblatt DIN 12111. Silikattechn. **2** (1951) S. 269–273. [Ref. Glastechn. Ber. **29** (1956) S. 415.]
- [5] LYON, K. C.: Effect of rinsing on chemical durability of a container glass. J. Amer. ceram. Soc. **32** (1949) S. 46–48.
- [6] KEPPELER, G. und THOMAS-WELZOW, W.: Die Zeitabhängigkeit des Wasserangriffes am Glas. Glastechn. Ber. **11** (1933) S. 205–208.
- [7] BERGER, E.: Grundsätzliches über die chemische Angreifbarkeit von Gläsern. I. Glastechn. Ber. **14** (1936) S. 351–360.
- [8] US. — Pharmacopeia XVI (1960) S. 918.
- [9] Ionenradien nach V. M. GOLDSCHMIDT, Siehe DIETZEL, A.: Strukturchemie des Glases. Naturwiss. **29** (1941) S. 537–547. [Ref. Glastechn. Ber. **19** (1941) S. 399.]
- [10] BRITTON, H. T. S.: Electrometric studies of the precipitation of hydroxides. I bis IV. J. chem. Soc. (London) **127** (1925) S. 2110–2159.
KORDATZKI, W.: Taschenbuch der praktischen pH-Messung für wiss. Laboratorien und technische Betriebe. 4. Aufl. München: Müller u. Steinicke 1949.
- [11] MAYER, H.: Das Wasserglas. Seine Eigenschaften, seine Herstellung und Verwendung. 2. erw. Aufl. Braunschweig: Vieweg & Sohn 1939. [Ref. Glastechn. Ber. **17** (1939) S. 284.]
- [12] KREIDL, N. I. und WEYL, W. A.: The development of low melting glasses on the basis of structural considerations. Part III. Limiting factors of structural changes. Glass Ind. **23** (1942) S. 426–428, 441.
RÖHRIG, H.: Über die Verminderung des Angriffs von Alkalilösungen auf Aluminium durch Zusatz von Wasserglas. Chem.-Ztg. **47** (1923) S. 528–529.
- [13] SALMANG, H.: Die physikalischen und chemischen Grundlagen der Glasfabrikation. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer 1957. [Ref. Glastechn. Ber. **31** (1958) S. 37.]
- [14] WEYL, W. A.: Adhesion to glass. Glass Ind. **26** (1945) S. 557–560, 574, 576, 578, 580. [Ref. Glastechn. Ber. **23** (1950) S. 82.]
- [15] SCHRÖDER, H.: Über die Angreifbarkeit des Glases durch Lösungen mit pH-Werten nahe 7. Glastechn. Ber. **26** (1953) S. 91–97. (35151)

DK 666.185.42:620.173:539.411

Das Festigkeitsverhalten von Hohlglasbausteinen unter Berücksichtigung von Werkstoff und Form*)

VON HEINRICH WIEGAND und GÜNTHER SCHÖNBRUNN, Darmstadt

(Mitteilung aus der Staatlichen Materialprüfungsanstalt, Darmstadt)

(Eingegangen am 1. Februar 1961)

Um das Festigkeitsverhalten von Hohlglasbausteinen zu erfassen, wurden polarisationsoptische Untersuchungen durchgeführt, die Aufschluß über den Spannungsverlauf in den Steinen geben. Die Druckbruchlasten und die Dehnbeträge an der äußeren Oberfläche der Steine wurden unter ein- und zweiachsender Druckbelastung bestimmt. Die Größe der Eigenspannungen, bedingt durch das Teilvakuum in den Glasbausteinen, wurde mit Hilfe von Dehnmeßstreifen ermittelt. Temperaturwechsel-Beständigkeitsprüfungen zeigten das Verhalten der Hohlglasbausteine gegenüber einem plötzlichen Temperaturschock.

Der Werkstoff Glas wird oftmals als unterkühlte Flüssigkeit bezeichnet, was bedeutet, daß sein Aufbau „amorph“ ist und seine Kleinstbausteine ungeordnet miteinander verbunden sind. Dies bedingt Inhomogenitäten nicht nur im Aufbau, sondern auch im inneren Kräfteverband. Daher ist Glas mit Feinstkerben behaftet. Aus dieser Eigenart seines molekularen Aufbaus ergeben sich weiterhin die hohen Eigenspannungen, die das Glas je nach chemischer Zusammensetzung, vor allem aber je nach Herstellungs- bzw. Verarbeitungsart aufweist.

Durch eine entsprechende Verarbeitung der flüssigen Glasschmelze zu Rohglas und zu Gegenständen aller Art, insbesondere durch die Art der Abkühlung nach der Formgebung oder durch eine besondere Wärmebehandlung, lassen sich diese Eigen-

spannungen weitgehend mildern. Dies trägt in hohem Maße zu den besonderen mechanisch-technologischen Eigenschaften bei. Als solche Eigenschaften sind zu nennen: die Sprödigkeit, die Schlag- und Stoßempfindlichkeit, das geringe Wärmeleitvermögen, die Temperaturwechsel-Empfindlichkeit, die starken Schwankungen der Festigkeitseigenschaften. So ist z. B. der große Unterschied der Zugfestigkeit sehr dünner Probestäbe (Glasfäden) und dickerer Probestäbe von mehreren Millimetern oder Zentimetern Durchmesser durch die Häufigkeit der Mikrofehlstellen zu erklären, die einen größeren Querschnitt in starkem Maße schwächen.

*) Auszug aus der von der Fakultät für Maschinenbau an der T. H. Darmstadt (1960) genehmigten Dissertation des zweitgenannten Verfassers.