

Grundsätzliches über die chemische Angreifbarkeit von Gläsern. I.

Von Edwin Berger.

[Mitteilung*) aus dem Jenaer Glaswerk Schott & Gen., Jena.]

Es wird die Frage aufgeworfen, wie die jetzigen methodenabhängigen Zahlenwerte für die Angreifbarkeit durch wissenschaftliche Konstanten zu ersetzen sind. Die Zeitgesetze (Parabel- und logarithmisches Gesetz) enthalten stets zwei Konstanten; daher müssen grundsätzlich zwei Punkte der Zeitkurve für eine gegebene Temperatur und Reaktionsflüssigkeit festgelegt werden. Die vergleichbare Meßgröße ist das zersetzte Glas. — Die Bedingungen, die zur Ermittlung wissenschaftlich einwandfreier Konstanten für die drei verschiedenen Angriffstypen (durch Wasser, durch Säure, durch Lauge) eingehalten werden müssen, werden dargelegt.

Als es auf der ganzen Welt praktisch nur das eine Alkali-Kalk-Silikatglas gab, für einige Zwecke höchstens noch Alkali-Bleisilikatgläser, da kannte man kaum Haltbarkeitsorgen. Wenn nicht der Schmelzer zur Beschleunigung der Läuterung allzuviel Soda oder Sulfat nachgelegt hatte, konnte man ein brauchbares Glas erwarten. Und wenn man gar den genauen Alkaligehalt des Glases wußte, dann war mit großer Sicherheit sein Verhalten im Gebrauch aus einigen Regeln abzuschätzen.

Als aber um die Jahrhundertwende immer neue Bor-, Baryt-, Zink-, Tonerde-, Fluor-, Phosphatgläser usw. auf den Markt gelangten, da mußte man anfangen zu messen. Und das war für gute Gebrauchsgläser gar nicht so einfach. Es entstand das Problem der chemischen Angreifbarkeit des Glases. In vielen Laboratorien versuchte man, eine Antwort zu finden, und von Jahr zu Jahr anwachsend häuften sich im Schrifttum Zahlen. Man sammelte diese schließlich in dicken Büchern, da sie sich kaum vergleichen, sichten und zusammenfassen ließen. Denn jede dieser Zahlen schleppte mit sich vielerlei Bedingungen, unter denen sie gewonnen wurde. Es lagen somit günstigstenfalls methodenabhängige, technische Konstanten vor. Darum begann man zu überlegen, ob es nicht besser sei, wenn auf der ganzen Welt nach den gleichen Verfahren gemessen würde.

Auf dieser Stufe der Entwicklung befinden wir uns heute. Wir versuchen, uns international zu einigen auf ein einziges Griebverfahren, auf eine einzige Kolben- oder Flaschenprüfung, auf ein Verwitterungs- oder Autoklavenverfahren und wie sie sonst heißen mögen. Wir fragen uns, ob nicht überall wenigstens bei der gleichen Temperatur gemessen werden kann unter Anwendung gleicher Mengen Wasser oder einer bestimmten Säure usw. Und da entsteht die Frage, ob es nicht so etwas wie eine wissenschaftliche, eindeutige, methodenunabhängige Konstante der chemischen Angreifbarkeit gibt, über deren internationale Geltung und Anwendung wenig Worte zu verlieren wären.

*) Vortrag, gehalten auf dem 2. Internationalen Glaskongreß, London, 6. Juli 1936. — Die Druckstöcke wurden freundlicherweise von der Society of Glass Technology, Sheffield, zur Verfügung gestellt, in deren „Journal“, 20 (1936), Nr. 80, Trans. S. 257—278, die englische Fassung des Vortrages erschien.

Auch in Jena wurde in den letzten Jahren diese Frage eifrig geprüft. Die Arbeiten haben zu einem gewissen Abschluß geführt, und ich möchte daher heute über die Messung der chemischen Angreifbarkeit im allgemeinen und über das grundsätzlich dabei zu Beachtende berichten.

1. Die Angreifbarkeit als chemische Festigkeit.

Vom wissenschaftlichen Standpunkt aus gesehen, muß die chemische Angreifbarkeit als eine eindeutig durch die Zusammensetzung und den Feinbau des Glases bedingte und zahlenmäßig erfassbare Eigenschaft erscheinen. Wie man sich auch im einzelnen seinen inneren Aufbau vorstellen möge, man wird davon ausgehen dürfen, daß die verschiedenen Bestandteile des Glases mit mehr oder weniger starker Festigkeit aneinander gebunden sind. Aehnlich wie beim Anlegen eines elektrischen Feldes die schwächsten dieser Bindungen aufreißen und einzelne Teile zu wandern beginnen, werden auch bei Einwirkung der chemischen Kräfte einer angreifenden Flüssigkeit oder von Gasen und Dämpfen die schwächeren Bindungen des Glases zerstört werden. Die chemische Angreifbarkeit ist also in diesem Sinne ein Maß für die Festigkeit der Bindungen beim Anlegen eines chemischen Kraftfeldes. Bei gegebener Reaktionsflüssigkeit und Temperatur wird dann die chemische Festigkeit, ganz unabhängig von dem Prüfverfahren, lediglich durch die Zusammensetzung des Glases und den durch seine thermische Vorgeschichte gegebenen Feinbau, d. h. den Kühlzustand, bestimmt erscheinen.

Da der chemische Angriff von außen nach innen erfolgt, wird das Maß der chemischen Angreifbarkeit stets auf die Oberflächeneinheit zu beziehen sein. Es ist also grundsätzlich, ohne Bedeutung, ob man Formflächen, wie Kolben, Flaschen, Röhren usw., oder Bruchflächen, Griebkörner verschiedener Größe und Menge, der Prüfung unterwirft. Durch Beziehung auf die Oberflächeneinheit sollten alle diese Prüfungen unter sonst gleichen Bedingungen zur gleichen Maßzahl für die Angreifbarkeit als Glaseigenschaft führen. Wenn hinsichtlich der genauen Ermittlung der Oberflächengröße von Glasgrieb noch einige Schwierigkeiten bestehen, so hat diese Frage doch mit der nach der Angreifbarkeit des Glases selbst unmittelbar nichts zu tun und darf daher in diesem Zusammenhange unberücksichtigt bleiben. Man kann ja grundsätzlich stets von der ausmeßbaren und eindeutig definierten Bruchfläche ausgehen.

2. Die zersetzte Glasmenge als Maß der Angreifbarkeit.

Wichtig ist aber, daß die Festigkeiten der Bindung zwischen den einzelnen Glasbausteinen unterschiedlich sind, und daß daher auch der Angriff durch die Flüssigkeit oder den Dampf im allgemeinen punktförmig und selektiv erfolgt. Man sagt deshalb, es fände eine Auslaugung der Bestandteile in verschiedenem Grade statt. Dies führt zu zwei wichtigen Folgerungen.

Da wir es meistens mit einer Auslaugung zu tun haben, wird die Maßzahl der Angreifbarkeit verschieden ausfallen, je nachdem ob der eine oder andere herausgelöste Bestandteil ermittelt wird oder z. B. die Gesamtheit des Gelösten. Die Ergebnisse sind daher schwer vergleichbar, zumal wenn sich auch die Reaktionsflüssigkeiten ändern, also etwa die Wasserangreifbarkeit mit der durch Säure oder Lauge verglichen werden soll. Für wissenschaftliche Betrachtungen empfiehlt sich daher die Einführung des Begriffes der zerstörten Glasmenge, der aus folgenden Ueberlegungen hervorgeht.

Wenn man unter einem Elementarbereich des Glases den kleinsten Atomkomplex versteht, der den Glasaufbau vollständig widerspiegelt (man denke etwa an die Elementarzelle des Röntgenographen), so erscheint ein Glasstück als eine Zusammenfügung sehr vieler derartiger Elementarbereiche. Die analytische Zusammensetzung jedes Bereiches ist definitionsgemäß durch die Glasanalyse gegeben. Wenn nun durch den Angriff des Wassers oder einer Säure aus einem Elementarbereich nahe der Oberfläche die am lockersten gebundenen Atome entfernt sind, so ist der Rest jedenfalls nicht mehr mit dem ursprünglichen Glas identisch, sondern er stellt einen Elementarbereich mehr oder weniger zerstörten Glases dar. Erfolgt die Entfernung eines Bestandteiles aus dem Elementarbereich vollständig, so kann man aus der in Lösung gegangenen Menge n und der aus der Glasanalyse folgenden Anfangsmenge N das Gewicht z des zerstörten Glases aus der Beziehung $z = \frac{n \cdot 100}{N}$ berechnen. Da bei Kenntnis des spezifischen Gewichtes ρ diese Menge als eine Volumengröße ausgedrückt werden kann, gelangt man durch Beziehung auf die Flächeneinheit zu einer Strecke oder Schichtdicke x als einer vergleichbaren Maßzahl der Angreifbarkeit.

Beim Angriff durch Flußsäure oder durch Laugen gehen im allgemeinen sämtliche Glasbestandteile in Lösung. Hier ist also die zerstörte Glasmenge gleich dem Gewichtsverlust, den das Glas erleidet. Weniger einfach liegen die Verhältnisse für die Säureangreifbarkeit. Bei stark basischen Gläsern finden sich im allgemeinen alle Bestandteile außer Kieselsäure in Lösung. Bestimmt man daher den Gewichtsverlust nach dem Erhitzen auf 500° (um Kieselsäurehydrate in das Oxyd SiO_2 überzuführen), so

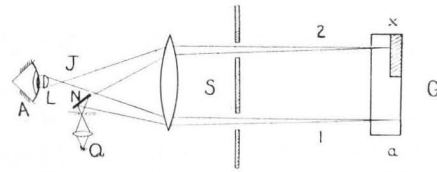


Bild 1. Messung der Menge des zerstörten Glases nach einem Interferenzverfahren.

ergibt dieser, geteilt durch die Summe der Prozentgehalte aller Stoffe außer Kieselsäure, ebenfalls die zerstörte Glasmenge z . Diese läßt sich aber auch unmittelbar messen (vergl. Bild 1).

Aetzt man auf einer Glasplatte G einen Teil der Oberfläche unter Abdeckung des Restes mit Säure an, so entsteht eine zersetzte Glasschicht von der Dicke x . Läßt man in einem Interferenzapparat die an dieser Schicht x und an der Oberfläche des unzersetzten Glases reflektierten Strahlen einer Lichtquelle Q im Punkt J zur Interferenz kommen, so erhält man bei Kenntnis der Brechung des Glases die absolute Dicke x , d. h. die zersetzte Glasmenge z je Flächeneinheit. Wegen der Ausführung und der Ergebnisse nach diesem Verfahren muß auf eine spätere Arbeit verwiesen werden.

Grundsätzlich sollte diese Interferenzmethode auch bei weniger säurelöslichen Gläsern und auch beim Wasserangriff zur Ermittlung der zerstörten Glasmenge z führen, wenn folgende Bedingungen erfüllt sind: 1. Zerstörtes und unzerstörtes Glas müssen eine scharfe Grenze zwischen Gebieten mit genügend verschiedener Brechung bilden, um reflektiertes Licht in ausreichender Menge zur Erzeugung der Interferenzen zu liefern. 2. Die Dicke der zerstörten Schicht muß groß genug zur Erzeugung eines meßbaren Gangunterschiedes (d. h. größer als $10 m\mu$) sein. Es steht noch nicht fest, ob beide Bedingungen sich bei Wasser- oder Säureauslaugung in allen Fällen erfüllen lassen.

Trotzdem wird man den Begriff der zerstörten Glasmenge bei der Erforschung der chemischen Angreifbarkeit und bei dem Versuch, die Ergebnisse verschiedener Verfahren zu vergleichen, nicht entbehren können. Auch für Wasser- und Säureauslaugungen ist das zerstörte Glas grundsätzlich zu ermitteln, wenn man denjenigen Bestandteil, der maximal in Lösung geht, bestimmt und zu seinem Gehalt im Glase in Beziehung setzt. Für kurze Auslaugungen und borsäurefreie Gläser genügt meist wohl die Auffassung, daß lediglich Alkali in Lösung geht, so daß der entstandene Glasverlust, bezogen auf den Alkaligehalt des Glases, ein Maß für die zersetzte Menge wäre. Im allgemeinen erscheint jedoch der Grießverlust und der noch schwerer deutbare Eindampfrückstand des DGG-Verfahrens als ein ungeeignetes Maß zu ihrer Ermittlung. Der Begriff des zersetzten Glases kann aber andererseits dazu dienen, einen quantitativen Einblick in die Zusammensetzung des auf der Glasoberfläche verbliebenen Rückstandes zu gewinnen,

worauf in einer späteren Arbeit gleichfalls näher eingegangen werden soll.

3. Die Bruchfläche und die Vorauslaugung.

Die Bildung dieser Oberflächenschichten hat nun bekanntlich einen einschneidenden Einfluß auf den zeitlichen Verlauf der Einwirkung von Wasser oder Säuren auf das Glas. Die ursprünglich durch die Glaszusammensetzung und den Kühlzustand gegebene Angreifbarkeit als Glaseigenschaft wird gehemmt und überlagert durch einen Diffusionsvorgang. Dies erschwert insbesondere die Prüfung der Wasserauslaugbarkeit, da bei der Allgegenwart von Wasser oder Dampf die meisten Glasoberflächen bereits vor der Untersuchung eine Vorauslaugung unbekannter Dauer und Stärke erfahren haben. Grundsätzlich setzt daher die Bestimmung der Angreifbarkeit als Konstante des Glases eine unvorbehandelte Oberfläche voraus, wie sie in einer Bruchfläche leicht erzeugt werden kann. Genaueste Anforderungen an ihre Definiertheit wird man durch Brechen im Vakuum erfüllen können. Im allgemeinen dürfte aber auch eine frisch in der Luft hergestellte Bruchfläche allen Anforderungen genügen.

Wir wissen nun durch die Myliusche Jodeosinprobe, daß schon in kürzester Zeit, etwa in einer Minute, eine beträchtliche Menge Alkali von der Oberfläche in Berührung mit Wasser abgespalten wird. Diese Menge oder eine noch größere ist z. B. bei den Griebprüfverfahren, wiewohl es sich auch bei ihnen um Bruchflächen handelt, bereits der Oberfläche entzogen infolge des Waschens mit Alkohol und Aether zwecks Entfernung von Staub und feineren Griebanteilen. Wir haben es also beim Grieb schon zu Beginn der Auslaugung mit mehr oder weniger vorausgelaugten Oberflächen zu tun. Wenn auch das Waschen bei Zimmertemperatur und die Auslaugung bei etwa 100° erfolgt und erfahrungsgemäß die Angreifbarkeit mit der Temperatur äußerst stark ansteigt, so wird doch die Vorauslaugung einen gewissen Fehlbetrag in die Messung besonders für kürzere Behandlungszeiten bringen. Schwerwiegender ist es, daß auch die Geschwindigkeit der Auslaugung dadurch beeinflusst wird.

4. Das Zeitgesetz des chemischen Angriffs und die Vorauslaugung.

Es ist oft versucht worden, den zeitlichen Verlauf des Glasangriffs durch eine mathematische Beziehung zu erfassen. Ausgehend von der Tatsache, daß wir es bei der Auslaugung durch Wasser und Säuren mit Diffusionsvorgängen durch eine zerstörte Glasschicht hindurch zu tun haben, beschrieb bereits Keppeler¹⁾ die Zeitabhängigkeit durch

¹⁾ G. Keppeler und M. Thomas, Glastechn. Ber., 11 (1933), S. 208; Keram. Rundsch., 42 (1934), S. 69.

G. Keppeler, Glastechn. Ber., 12 (1934), S. 366 bis 372; dort weiteres Schrifttum.

die Parabelgleichung

$$[1a] \quad s^2 = 2 P \cdot t$$

und fand sie in weitgehender Übereinstimmung mit dem Experiment. Hier bedeutet s die Gewichtsmenge des in der Zeit t Ausgelaugten, ausgedrückt in irgend einer Meßgröße, z. B. in ausgelaugtem Alkali. Dieses Parabelgesetz ist für reine Diffusionsvorgänge zu erwarten, wenn die eigentliche Reaktion mit dem Glase sehr schnell verläuft, und wenn sich die Konzentration der Flüssigkeit an der äußeren Oberfläche nicht ändert. Der Abtransport des Ausgelaugten in die deshalb möglichst groß zu wählende Flüssigkeitsmenge muß also äußerst rasch erfolgen. Es ist daher während des Versuches zu rühren, und zwar mit einer solchen Geschwindigkeit, daß an der Glasoberfläche die Konzentration des Ausgelaugten zu Null wird. Jede Auslaugung hat also grundsätzlich unter maximaler Rührung zu erfolgen, d. h. eine weitere Beschleunigung des Rührens darf keinen Einfluß auf das Ergebnis haben.

Wir wollen davon ausgehen, daß unter diesen Bedingungen das Parabelgesetz für frische Bruchflächen streng gültig ist. Dann wird sich zu jeder Zeit die ausgelaugte Menge s aus $s = \sqrt{2 P \cdot t}$ berechnen lassen, und P erscheint als die wissenschaftliche Konstante, die das chemische Verhalten oder die Angreifbarkeit als Eigenschaft des Glases eindeutig beschreibt. Es sollte also völlig gleichgültig sein, wie lange man auslaugt; stets muß sich aus

$$[1b] \quad \frac{s^2}{t} = 2 P$$

die Angreifbarkeitseigenschaft des Glases berechnen lassen. Natürlich hängt P noch von der Größe der Glasoberfläche F ab, und davon, in welcher Art und Einheit das Ausgelaugte gemessen wird. Stellt s z. B. die jeweilige Gewichtsmenge Na_2O in der Flüssigkeit dar, und ist N der Gehalt v. H. des Glases an Na_2O , so wird

$$[2] \quad s^2 = 2 p \cdot \frac{g^2 \cdot N^2 \cdot F^2}{10\,000} \cdot t, \text{ wo}$$

$$[2a] \quad p = \frac{10\,000 \cdot P}{g^2 \cdot N^2 \cdot F^2}$$

die absolute Angreifbarkeitskonstante, bezogen auf die Flächeneinheit und auf zerstörtes Glasvolumen, bedeutet. Diese absolute Glasangreifbarkeitskonstante hängt dann lediglich noch von der Temperatur und der Art der einwirkenden Reaktionsflüssigkeit ab.

Wie schon erwähnt, haben wir es bei dem Griebverfahren und noch ausgeprägter bei der Prüfung von Tafelglas, Flaschen, Kolben, Röhren usw. mit vorausgelaugten Oberflächen zu tun. Wir gehen also praktisch nicht vom Nullpunkt der durch die einfache Parabelgleichung gegebenen Kurve (s. Bild 2) aus, sondern mit einer wesentlich geringeren Geschwindigkeit von irgend einem Punkte A auf ihr, messen also,

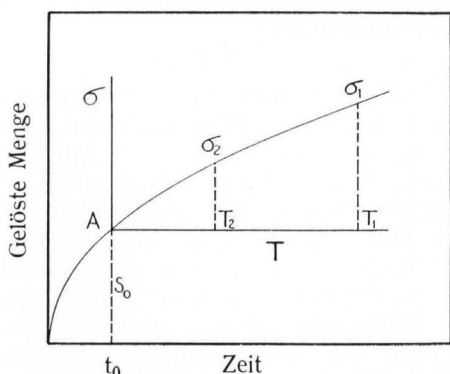


Bild 2. Parabelgesetz und Einfluß der Vorauslaugung. (Statt T des Bildes wird im Text τ benutzt.)

von A aus gerechnet, im Versuch die Auslaugmenge σ und die Zeiten τ . Nun ist aber $\sigma + s_0 = s$ und $\tau + t_0 = t$, und unser Parabelgesetz wird

$$(\sigma + s_0)^2 = 2 P \cdot (\tau + t_0) .$$

Da $s_0^2 = 2 P \cdot t_0$ ist, folgt

$$(\sigma + s_0)^2 - s_0^2 = 2 P \tau, \text{ oder}$$

$$[3] \quad \sigma^2 + 2 \sigma s_0 = \sigma (\sigma + 2 s_0) = 2 P \tau .$$

Wir erhalten also für den Zusammenhang der neuen Meßgrößen eine Gleichung mit zwei Konstanten, deren eine, P, wieder die Angriffskonstante ist, aus der sich nach [2a] die absolute Konstante des Glases berechnet, und deren andere, s_0 , einen zunächst unbekanntem Wert darstellt, der den Grad der Vorauslaugung widerspiegelt. Diese Konstanten können aus zwei σ -Werten für verschiedene Auslaugzeiten τ_1 und τ_2 ermittelt werden, und es ergibt sich

$$[4a] \quad P = \frac{1}{2} \cdot \frac{\sigma_1 \cdot \sigma_2 \cdot (\sigma_1 - \sigma_2)}{\sigma_2 \cdot \tau_1 - \sigma_1 \cdot \tau_2} = \frac{1}{2} \cdot \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{\tau_1/\sigma_1 - \tau_2/\sigma_2} .$$

Keppeler hat zur Kennzeichnung des Grades der Vorauslaugung einen anderen Weg gewählt. Er berechnet für zwei längere Zeiten ein

$$P_K = \frac{1}{2} \cdot \frac{\sigma_1^2 - \sigma_2^2}{\tau_1 - \tau_2}$$

und vergleicht die damit nach Gleichung [1] berechnete Parabel mit der experimentell gefundenen Kurve. Er erhält so eine Zeitverschiebung als Maß der Vorauslaugung. Dieses P_K stellt im allgemeinen nicht die Angriffskonstante dar, denn es folgt aus [3] durch einfache Rechnung, daß

$$[4b] \quad 2 P = \frac{\sigma_1^2 - \sigma_2^2}{\tau_1 - \tau_2} + 2 s_0 \cdot \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{\tau_1 - \tau_2} \\ = \frac{2 P_K}{\tau_1 - \tau_2} \cdot (\sigma_1 + \sigma_2 + 2 s_0)$$

ist. Je größer demnach die gewählten σ und je kleiner s_0 ist, um so mehr nähert sich P_K dem wirklichen P. Im allgemeinen wird aber P_K zu klein ausfallen, besonders im Anfang der Auslaugung. Die von Keppeler berechneten P_K -Werte steigen deshalb, wie es z. B. Bild 3 zeigt, mit der Auslaugdauer an. Berechnet man aus den beiden mit Pfeilen versehenen Meßwerten

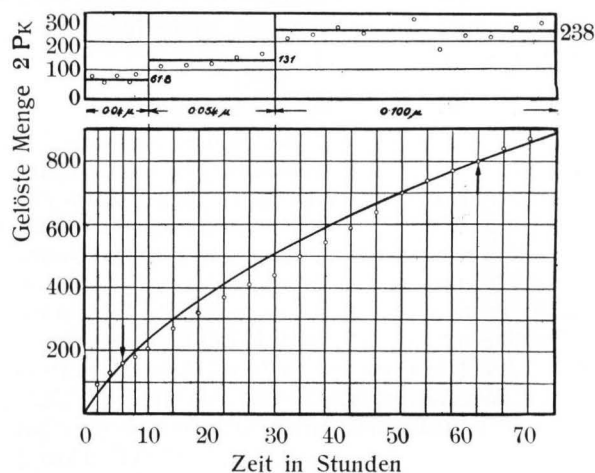


Bild 3. Auslaugung von Thüringer Glaskolben (nach Keppeler) und zweikonstantige Parabelgleichung. $P = 8000 \times (\text{Std.})^{-1}$, $s_0 = 220$.

die s_0 - und P-Konstante, so erhält man die Kurve des Bildes 3, die eine brauchbare Annäherung an den experimentellen Verlauf darstellt. Es erscheint also zunächst durchaus möglich, auch für vorausgelaugte Glasoberflächen die eigentliche Glaskonstante P oder s zu ermitteln.

Da das Parabelgesetz für die Säureauslaugung gleichfalls angenäherte Gültigkeit hat²⁾, müßten die im Schrifttum bisher vorhandenen Messungen der Zeitabhängigkeit näher darauf geprüft werden, ob stets die Vorbehandlung der Oberfläche und ihr Auslageverhalten in der geschilderten Weise gekennzeichnet werden können, und ob die gegebenen Formeln zur hinreichenden Darstellung der Verhältnisse genügen. Von einer eingehenden Prüfung wurde aber aus folgenden zwei Gründen abgesehen. Es hat sich einerseits gezeigt, daß das Parabelgesetz nur eine erste Annäherung darstellt, die allerdings häufig den späteren Auslaugungsverlauf mit einiger Genauigkeit wiedergibt. Gerade bei längerer Auslaugung sind aber andererseits Einflüsse sekundärer Art zu erwarten, und diese spielen auch, wie wir noch sehen werden, tatsächlich in gewissen Fällen eine entscheidende Rolle.

Zum ersten Punkt führte eine genauere Prüfung des Angriffs durch Wasser oder Säuren zum Ergebnis, daß die mathematische Beschreibung des zeitlichen Verlaufs überraschend genau durch eine Gleichung

$$[5] \quad s = L \cdot \ln \left(\frac{t}{a} + 1 \right) = L \cdot \ln (t + a) - L \cdot \ln a$$

gelingt. Hier bedeutet s wieder die Menge des in der Zeit t Ausgelaugten, L die Neigung der Geraden und a eine vorläufig unbestimmte Konstante. Wegen der Einzelheiten der Prüfungen

²⁾ s. E. Berger, Glastechn. Ber., 12 (1934), S. 189.

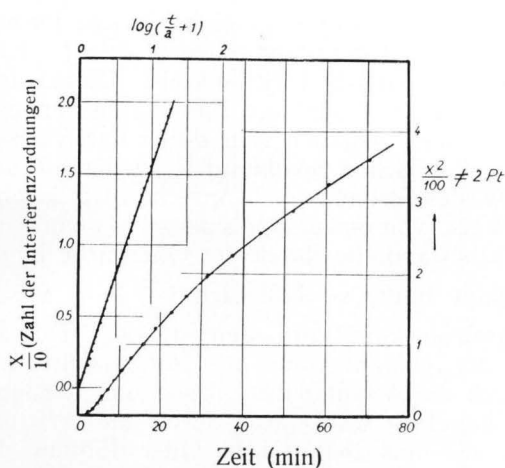


Bild 4. Prüfung des logarithmischen und des Parabel-Gesetzes.

muß auf eine spätere Arbeit verwiesen werden. Hier sollen nur zwei Beispiele gebracht werden†).

Im Bild 4 ist einerseits die interferometrisch bestimmte Dicke x der durch einen Säureangriff zersetzten Glasschicht gegen die logarithmische Zeitfunktion aufgetragen, andererseits das Quadrat der Dicke gegen die Auslaugzeit t gemäß dem einkonstantigen Parabelgesetz. Man erkennt deutlich, daß die logarithmische Auftragung zu einer durch außerordentlich viele Punkte belegten Geraden führt, während x^2 gegen t eine ebenso eindeutig gestützte Kurve ergibt. Das einfache Parabelgesetz ist also sicher nicht erfüllt. Dieses berücksichtigt allerdings auch nicht eine etwaige Vorauslaugung. Es hat sich aber gezeigt, daß bei der Säureauslaugung alkaliärmer, erdalkalireicher Gläser (und um solche handelt es sich hier) eine geringe Vorauslaugung durch Wasser sich nicht bemerkbar macht. Man gelangt zu der gleichen logarithmischen Geraden, gleichgültig ob die Säure auf frische Bruchflächen, auf in gewöhnlicher Weise bereitete oder auf mit Flußsäure vorbehandelte Grieße einwirkt.

Trotzdem wollen wir einmal eine Vorauslaugung annehmen und einen zweiten ähnlichen Versuch nach der zweikonstantigen Parabelgleichung prüfen. Im Bild 5 ist deshalb $(\sigma + s_0)^2$ gegen t aufgetragen, wobei der angenommenen Vorauslaugung s_0 die Werte 0, 2,5, 5,0 und 9,27 gegeben wurden. Man kann diese Konstante wählen, wie man will; stets gelangt man wohl für große Zeitwerte zu einer Geraden, nicht immer dagegen gleichzeitig für den Anfangsverlauf. Die logarithmische Zeitauftragung ergibt dagegen wieder für alle Meßpunkte eine gerade Linie, wenn man die Konstante a gleich 42 Minuten setzt.

Das zweikonstantige logarithmische Zeitgesetz ist also auch der zweikonstantigen Parabelgleichung merklich überlegen. In der Anwendung

†) Nach Untersuchungen von Herrn Dr. Geffcken, dem ich auch an dieser Stelle für seine wertvolle Kritik und Mitarbeit bei der Abfassung dieses Vortrages meinen besten Dank ausspreche.

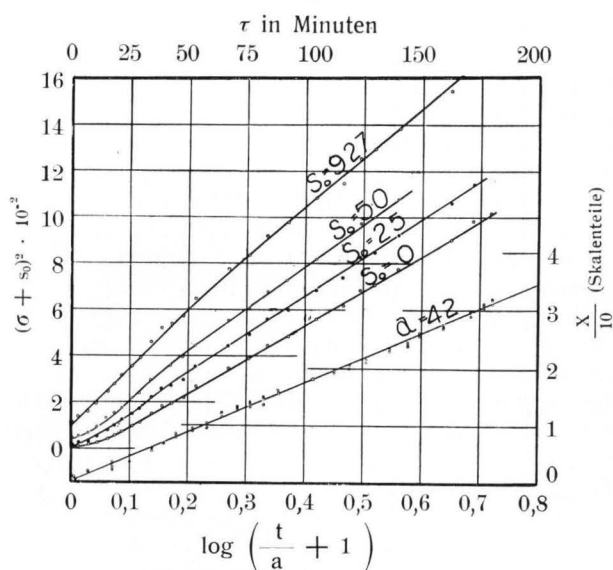


Bild 5. Prüfung des logarithmischen und des Parabel-Gesetzes nach dem Interferenzverfahren.

Die logar. Gerade zeigt die Einzelwerte. Die Mittelwerte wurden für die Parabelkurven benutzt.

ist es durchaus nicht umständlicher. Eine einfache Rechnung zeigt, daß bei Annahme einer Vorauslaugung entsprechend einer Zeit t_0 das ursprüngliche Zeitgesetz in ein entsprechendes der Form $\sigma = L \cdot \ln \left(\frac{\tau}{a} + 1 \right)$ übergeht, wo σ die nunmehr nach der Zeit τ ausgelagte Menge bedeutet und $a = t_0 + a$ ist. Nur der Wert a hat sich also durch die Vorauslaugung verändert, während die Neigung L als eigentliche Glaskonstante erhalten blieb, die (auf die Flächeneinheit und auf den Prozentgehalt N des Auslaugbaren im Glas, also auf zersetztes Glasvolumen bezogen) die absolute Angreifbarkeitskonstante $l = \frac{L \cdot 1000}{\rho \cdot F \cdot N}$ liefert.

5. Das Zeitgesetz enthält allgemein mindestens zwei Konstanten.

Nun wurde aber bereits ausgeführt, daß bei diesen Gläsern eine Vorauslaugung nicht anzunehmen ist. Gerade das logarithmische Zeitgesetz läßt erkennen, daß a als Maß der Vorauslaugung nie gleich Null werden kann, weil sonst für alle Auslaugzeiten τ die σ unendlich groß werden müßten. Da aber andererseits auch bei sorgfältigster Vermeidung jeglicher Vorauslaugung das logarithmische Gesetz bis zu kleinsten Zeiten erfüllt scheint (und das trifft auch für Wasserauslaugversuche zu), so folgt, daß a einen Grenzwert haben muß. Ebenso werden wir folgern dürfen, daß auch im zweikonstantigen Parabelgesetz das s_0 einen Grenzwert hat. Nennen wir diese Grenzwerte a bzw. r , so folgen bei Vorliegen einer Vorauslaugung vom Zeitbetrag t_0 oder dem Auslaugebetrag s_0

$$s = L \cdot \ln \left(\frac{t}{a + t_0} + 1 \right) \text{ oder } s^2 + 2s(r + s_0) = 2Pt;$$

und ohne Vorauslaugung

$$s = L \cdot \ln \left(\frac{t}{a} + 1 \right) \text{ oder } s^2 + 2s \cdot r = 2Pt.$$

Dies besagt einerseits, daß es nicht möglich ist, allein aus einer vorgegebenen Zeitkurve die Größe der Vorauslaugung zu ermitteln, da stets Grenzwert und Vorauslaugung als Summe auftreten. Andererseits folgt daraus, daß das Zeitgesetz grundsätzlich mindestens zwei Konstanten enthält. Wenn Keppeler das einkonstantige Parabelgesetz bei seinen Untersuchungen einigermaßen bestätigt fand, so nur deshalb, weil er vorwiegend stark angreifbare Gläser bei hoher Temperatur prüfte, wobei r einen kleinen Wert annimmt. Schon für Gläser mit weniger als 18% Alkali findet er merkbare Abweichungen, und diese werden noch ausgeprägter, wenn die Auslaugung bei tieferer Temperatur stattfindet.

Es kann daher die Angreifbarkeit eines Glases grundsätzlich nie durch einen einzigen Punkt der Zeitkurve, d. h. eine einzige Messung nach einer bestimmten Auslaugdauer, gekennzeichnet werden, wie es die Verfahren der DGG und von Sheffield vorschlagen. Hierauf wurde bereits mehrfach hingewiesen³⁾. Man muß stets mindestens zwei Punkte der Zeitkurve ermitteln, um eindeutige Aussagen über das Verhalten eines Glases für kürzere oder längere Auslaugzeiten als die des einen Versuches machen zu können. Zwei Punkte der Zeitkurve sind zwar mathematisch hinreichend zur vollständigen Kennzeichnung einer bestimmten oder zufälligen Beschaffenheit einer Glasoberfläche. Will man Aussagen über die dem Glase eigentümlichen Konstanten machen, so muß außerdem grundsätzlich eine Vorauslaugung vermieden werden, weil sonst die Glaskonstante a oder r unbestimmt bleibt.

Die Bedeutung dieser Glaskonstanten wird anschaulich durch Betrachtung der differentiellen Zeitgesetze. Diese lauten

	für das logar. Gesetz	für das Parabelgesetz
bei Voraus- laugung:	$\frac{ds}{dt} = \frac{L}{t+a+t_0}$	$\frac{ds}{dt} = \frac{P}{s+r+s_0}$
ohne Voraus- laugung:	$\frac{ds}{dt} = \frac{L}{t+a}$	$\frac{ds}{dt} = \frac{P}{s+r}$
für $t = 0$:	$\left(\frac{ds}{dt}\right)_0 = \frac{L}{a}$	$\left(\frac{ds}{dt}\right)_0 = \frac{P}{r}$

Sie unterscheiden sich also dadurch, daß beim logarithmischen Gesetz im Nenner Zeiten, beim Parabelgesetz ausgelagte Mengen auftreten. Die Anfangsgeschwindigkeiten sind gleich dem Verhältnis der jeweiligen Glaskonstanten. Beide Gesetze stehen deshalb in der Beziehung

$$\left(\frac{ds}{dt}\right)_0 = v_0 = \frac{L}{a} = \frac{P}{r},$$

wenn eine Vorauslaugung mit Sicherheit ausgeschlossen ist.

³⁾ Siehe z. B. H. Jepsen-Marwedel und H. Becker, Glastechn. Ber., **10** (1932), S. 556; G. Keppeler, Glastechn. Ber., **12** (1934), S. 366; W. Dawihl, Keram. Rundsch., **43** (1935), S. 552; F. W. Preston, J. Amer. ceram. Soc., **18** (1935), S. 220.

Diese Beziehung zeigt eine gewisse formale Ähnlichkeit mit dem Ohmschen Gesetz $J = E/W$ für einen elektrischen Stromkreis. Dieses läßt die Stromstärke J oder die Elektrizitätsmenge in der Zeiteinheit gegeben sein durch das Verhältnis der elektrischen Spannung E zu dem Widerstand W des Stromkreises. Sprechen wir in analoger Weise von einem „Lösungsstrom“, der die Glasbestandteile durch die Oberfläche in die Flüssigkeit führt, so läßt sich $\left(\frac{ds}{dt}\right)_0 = v_0$ als Anfangsstromstärke auffassen; L oder P wäre formal die Spannung oder die Potentialdifferenz, die durch die Affinität des Glases zum Lösungsmittel gegeben wäre, also durch die Art und Menge der aus dem Glase unter Einfluß der jeweiligen Reaktionsflüssigkeit herauslösbaren Bestandteile. Schließlich wäre a oder r der Widerstand, der etwa durch die Bindefestigkeit der herauszulösenden Bestandteile im Glase bedingt ist.

Das Zeitgesetz der Auslaugung läßt sich dann in der differentiellen Form allgemein so aussprechen: Die jeweilige Geschwindigkeit der Auslaugung ds/dt ist proportional einer dem Glase, gegenüber der Flüssigkeit, eigentümlichen Potentialdifferenz sowie dem Kehrwert eines Widerstandes. Dieser setzt sich additiv zusammen aus einem Eigenwiderstand (r oder a), einem durch die Vorauslaugung gegebenen Zusatzwiderstand (s_0 oder t_0) und einem mit dem Fortschritt der Auslaugung veränderlichen Zusatzwiderstand (s oder t). In dieser knappen Form sind alle einzelnen Abhängigkeiten des Zeitgesetzes in anschaulicher Weise zusammengefaßt.

6. Der Angriff durch Laugen.

Wenn auch eine genauere theoretische Durchrechnung zeigte, daß die benutzte Analogie besonders hinsichtlich eines Widerstandes nicht streng zutrifft*), daß vielmehr die Anfangsgeschwindigkeit v_0 selbst und nicht L oder P die eigentliche Reaktionskonstante darstellt, so wollen wir doch bei diesem Bilde, das die Zusammenhänge besonders einfach darstellt, bleiben und noch kurz eine weitere Art des Widerstandes betrachten. Diese macht sich insbesondere bei dem Angriff des Glases durch Laugen deutlich bemerkbar, über den wir bisher kaum gesprochen hatten. Für diesen Angriff nimmt man an, daß alles zersetzte Glas in Lösung geht. Es bilden sich also keine die Geschwindigkeit behindernden Schichten s_0 und s . Die Zeitabhängigkeit wäre demnach z. B. gegeben durch $ds/dt = P/r = v_0$, d. h.: der Angriff sollte mit konstanter Geschwindigkeit erfolgen. Eine Reihe von Untersuchungen ergab jedoch ein vollständig anderes Bild.

Es wurden††) je 4 cm³ Festvolumen DGG-Grieß mit etwa einer Oberfläche von 1200 cm²

*) Vergl. jedoch J. A. Christiansen, Z. phys. Chem., B, **33** (1936), S. 145.

††) Versuche von Herrn Dr. v. Stoesser.

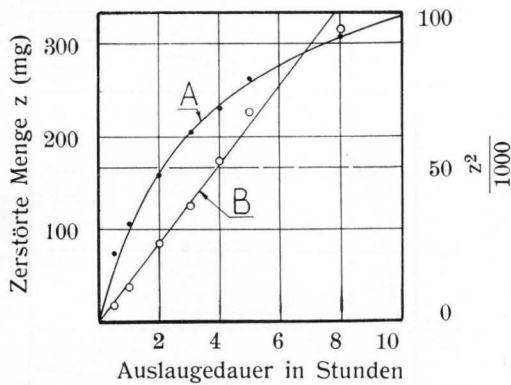


Bild 6. Wirkung von $\frac{n}{2}$ NaOH auf Griefß ohne Erneuerung der Flüssigkeit.
 A = zerstörte Menge z
 $B = \frac{z^2}{1000}$

unter maximaler Rührung während verschiedener Zeiten mit 100 cm³ n/2 NaOH bei etwa 93° behandelt. Nach der jeweiligen Einwirkungszeit wurde der Griefß abfiltriert, gewaschen und bei 150° getrocknet. Der Unterschied gegen das Anfangsgewicht ergab den Griefßverlust, der der zerstörten Glasmenge z entspricht. Ein Glühen bei 500° zur Entwässerung einer etwaigen Quellschicht änderte die gefundene zerstörte Glasmenge z praktisch nicht mehr. Das Ergebnis der einzelnen Messungen zeigt das Bild 6 als Aus-

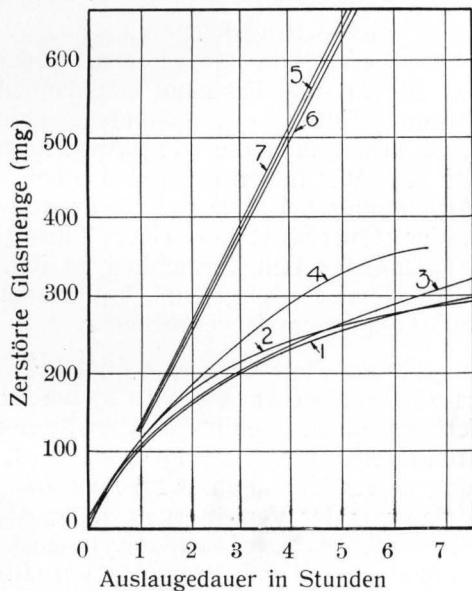


Bild 7. Griefßauslaugung mit und ohne Erneuerung der $\frac{n}{2}$ NaOH. (Zur Vereinfachung des Bildes wurden die Meßpunkte nicht reproduziert.)

- 1 = Griefß-Verlust ohne Erneuerung (s. Bild 6, A.)
 - 2 bis 5 = kolorimetr. Bestimmung des SiO₂; hierbei erneuert: bei 2 1 cm³ je Stunde
 3 10 cm³ je Stunde
 4 10 cm³ je 20 Min.
 5 90 cm³ je 30 Min.
 - 6 = Griefßverlust
 - 7 = Quantitative Bestimmung des SiO₂
- } bei halbstündlicher Erneuerung von 90 cm³.

wahl von ähnlichen anderen. Wir erhalten also eine Kurve, die, wie die Auftragung von z² gegen t zeigt, angenähert eine Parabel darstellt, und zwar eine mit sehr großer Anfangsgeschwindigkeit.

Und doch darf man hieraus nicht auf das Vorliegen eines rein durch Diffusion gegebenen Vorganges schließen, wie die folgenden Versuche zeigen. Die Auslaugebedingungen blieben hierbei die gleichen, nur wurden nach je einer halben Stunde mit einer Pipette dem Reaktionsgefäß 90 cm³ der Auslaugeflüssigkeit entnommen und sofort durch 90 cm³ frischer, auf 93° vorgewärmter n/2 NaOH-Lösung ersetzt. Das Ergebnis dieser Versuche unter Erneuerung der Lauge zeigt das Bild 7 in den Kurven Nr. 5, 6 und 7, die sich lediglich durch die Art der Messung der zerstörten Glasmenge unterscheiden. Man erkennt, daß sich nunmehr die Meßwerte auf einer geraden Linie bewegen, d. h. jetzt ist die erwartete gleichförmige Auslaugegeschwindigkeit tatsächlich vorhanden.

Ein anderer Versuch*) zeigt vielleicht noch deutlicher die Bedeutung dieses eigenartigen Verhaltens für die Praxis. Bei gleicher Menge n/2 NaOH, nämlich 100 cm³, wurde bei gleicher Auslaugedauer und Gleichheit sonstiger Bedingungen lediglich die Griefßmenge und daher das Verhältnis Griefßoberfläche zu Flüssigkeitsmenge geändert. Es ergab sich das Bild 8, wo der jeweilige Griefßverlust gegen dieses Verhältnis aufgetragen ist. Es kann danach grundsätzlich der nach einem Kolben-Verfahren gewonnene Zahlenwert nicht mit dem eines Griefßverfahrens verglichen werden, weil bei beiden das Verhältnis von Glasoberfläche zu Flüssigkeit verschieden ist.

Daß dieser Einfluß nicht durch eine Aenderung der Laugenkonzentration oder der Glasoberfläche zu erklären ist, konnte auf folgende Weise bewiesen werden**). Durch Abdecken mit Gummi wurde lediglich ein kleiner Ausschnitt von 0,5 cm² Fläche eines Glasplättchens in einem Gefäß mit 300 cm³ n/2 NaOH unter maximaler Rührung 30 Minuten lang zur Reaktion gebracht. Die Dickenänderung gegenüber der geschützten Fläche wurde interferometrisch gemessen. Bei

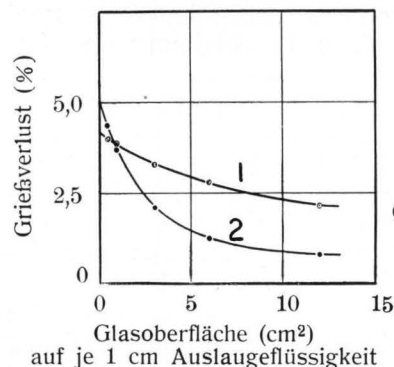


Bild 8. Auslaugung von Gläsern mit $\frac{n}{2}$ NaOH.

*) Messungen von Herrn Harald Schäfer.

***) Nach Versuchen von Herrn Dr. Geffcken.

der Größe der Flüssigkeitsmenge und der Kleinheit der abgeätzten Glasmenge spielen also Konzentrationsänderungen der Lauge keine Rolle, und auch die Fläche bleibt gleich groß. Bei einer Wiederholung des Versuches wurden lediglich der Natronlauge 2 g K_2SiO_3 (d. h. in einer Konzentration von $n/20$) zugesetzt. Es ergab sich hierbei eine Dickenänderung in 30 Minuten für 300 cm^3 $n/2$ NaOH von 40 Skalenteilen, für diese + $n/20$ K_2SiO_3 von 1 „ und weniger. Würde die Konzentration eine Rolle spielen, so sollte eher das Gegenteil erwartet werden.

Da sich nicht nur Silikat-Ionen als hemmend erwiesen haben, müssen wir annehmen, daß lediglich durch die Gegenwart der aus dem Glas herausgelösten Bestandteile eine Hemmung des Angriffs hervorgerufen wird. Für genaue Messungen darf man daher die Untersuchungen auch nicht in einem Glasgefäß vornehmen oder Lauge verwenden, die in Glasgefäßen hergestellt oder darin aufbewahrt worden ist. Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse bei der Aetzung durch Sodalösungen oder Ammoniak. Infolge der Hemmung erhalten wir eine parabelartige Zeitkurve, die wir angenähert durch einen zeitlich veränderlichen Widerstand beschreiben können, den wir zum Unterschied von den früheren als den äußeren Widerstand bezeichnen wollen. Dieser hängt von der Konzentration des gelösten Glases s in der Angriffsflüssigkeit von allgemein $m\text{ cm}^3$ ab. Das differentielle Zeitgesetz geht daher etwa über in die Form:
$$\frac{ds}{dt} = \frac{P}{r + s/m}$$

Wir erkennen hieraus, daß wegen des Auftretens von m die aus einer Zeitkurve ermittelbaren Konstanten zunächst noch methodenabhängig bleiben. Weiter zeigte es sich, daß ein derartiges Parabelgesetz nur für größere Konzentrationen s/m annähernd erfüllt ist. Anfänglich herrscht ein komplizierteres Gesetz, das noch näher erforscht werden muß.

Jedenfalls folgt aber aus diesen Versuchen, daß auch die Angreifbarkeit durch Laugen grundsätzlich nicht durch einen einzigen Punkt der Zeitkurve erfaßbar ist, sondern daß mindestens zwei Punkte zur eindeutigen Beschreibung des Angriffsverlaufes vorliegen müssen.

Der Einfluß eines äußeren Widerstandes ist bei unseren Säureauslaugungen bis jetzt nicht deutlich in Erscheinung getreten. Daß er aber bei der Wasserauslaugung eine Rolle spielen wird, geht aus den folgenden Ergebnissen der Mylius'schen Jodeosinprüfung an Bruchflächen hervor.

Taucht man eine frische Bruchfläche in eine mit Wasser gesättigte ätherische Jodeosinlösung ein, so wird schon in kurzer Zeit eine merkliche Menge Jodeosinsäure durch basische Bestandteile des Glases gebunden als Folge der Einwir-

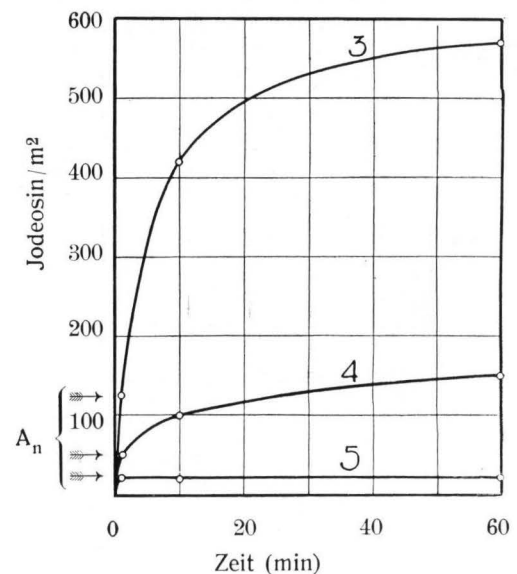


Bild 9. Änderung der Alkalität frischer Bruchflächen mit der Eintauchzeit.

kung des Wassers. Den Zeitverlauf stellt das Bild 9 dar⁴). Man erkennt, daß sich für widerstandsfähige Gläser außerordentlich rasch ein Grenzwert einstellt, wohl deshalb, weil die Bedeckung mit großen Jodeosinmolekülen den Angriff rasch abbremsst. Jedenfalls ergibt die Ein-Minuten-Probe, die als „natürliche Alkalität“ A_n bezeichnet wird, ein Maß für die Anfangsgeschwindigkeit des Wasserangriffs. Setzt man dagegen eine frische Bruchfläche zunächst 7 Tage einer Verwitterung in wasserdampf-gesättigter Luft von 18° aus und bestimmt erst dann die in einer Minute Eintauchzeit gebundene Jodeosinmenge, so erhält man die sog. „Verwitterungsalkalität“ A_v . Wir haben es hierbei offenbar mit einer Auslaugung bei ganz extrem großem Verhältnis der Oberfläche zu einer Flüssigkeitsmenge zu tun, die Laugencharakter besitzt. Der A_v -Wert ist also weitgehend mit einem gehemmten Laugenangriff vergleichbar.

Es gibt nun viele Gläser, z. B. alkali-, blei- oder barythaltige, deren A_v -Wert kleiner als der A_n -Wert ist, auch wenn die Verwitterung in kohlenstofffreier Luft durchgeführt wird. Zur Erklärung dieses Verhaltens wird man annehmen dürfen, daß vor der Verwitterung außer Alkalien auch Blei- oder Barium-Ionen mit Jodeosin reagieren konnten, und daß nach der Verwitterung diese Ionen in der Oberflächenschicht fest gebunden vorliegen, mindestens durch wässrigen Aether nicht mehr in Freiheit gesetzt werden. Es hätten sich also Sekundärprodukte gebildet. Die Tendenz zu ihrer Bildung mag nun auch während des Angriffs durch Laugen bestehen und so die Hemmung der Reaktion durch den äußeren Widerstand je nach der Konzentration an gelöstem Glase erklären. Dadurch

⁴) Nach F. Mylius, Silikat-Zeitschrift, 1 (1913), Heft 1 bis 3.

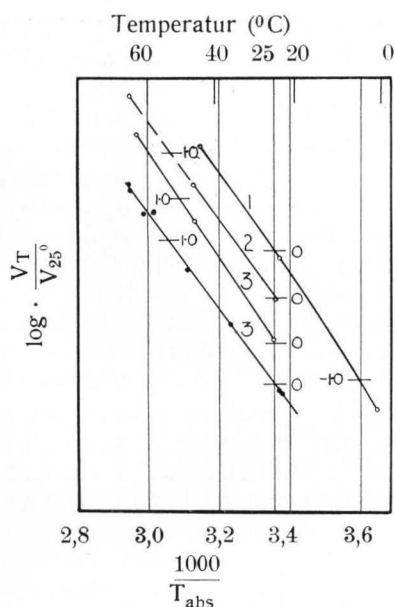


Bild 10. Abhängigkeit der Anfangsgeschwindigkeit des Angriffs durch $\frac{n}{2}$ NaOH von der Temperatur.

V_T = Geschwindigkeit bei der Temp. T^0
 Punkte = Interferenzmessungen
 Kreise = Fleckenmessungen.

würden einzelne Stellen der Oberfläche gewissermaßen inaktiviert. Und diese Stellen müssen erst durch den Fortschritt der Reaktion in der Nachbarschaft umgangen werden.

Einen klaren Zusammenhang zwischen der Hemmung des Angriffs durch Laugen und dem A_v -Wert konnten die bisherigen Versuche noch nicht erbringen. Sehr erfreulich wäre es, wenn sich durch die einfache und methodenunabhängige Verwitterungsprobe zugleich eine zahlenmäßige Erfassung der Hemmung beim Laugenangriff ergäbe und dadurch die Theorie der Angreifbarkeit eine Abrundung erführe.

7. Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit der Anfangsgeschwindigkeit.

Das Verhalten einer frischen Bruchfläche erscheint bei allen Arten des Angriffs gegeben durch die Anfangsgeschwindigkeit v_0 . Diese ist daher eine das Glas unmittelbar kennzeichnende Eigenschaft des Glases. Sie läßt sich für den Wasserangriff, wenigstens bei tiefen Temperaturen, bestimmen durch die natürliche Alkalität A_n der Jodeosinprobe, für Säuren mit Hilfe des logarithmischen Zeitgesetzes und für Laugen durch den Angriff großer Flüssigkeitsmengen auf eine kleine Glasfläche. Es soll daher zum Schluß noch kurz ihre Abhängigkeit von der Tem-

peratur und Konzentration der Angriffsflüssigkeit gestreift werden.

Unsere bisherigen Messungen†) haben ergeben, daß der $\log v_0$ gegen den Kehrwert der absoluten Temperatur eine Gerade durchläuft, daß also die Anfangsgeschwindigkeit das Arrheniusche Gesetz befolgt. Das Bild 10 zeigt das Ergebnis derartiger Messungen für Säureauslaugungen an weniger widerstandsfähigen Gläsern. Logarithmisch eingetragen ist das Verhältnis v_T/v_{25^0} der Anfangsgeschwindigkeit für T^0 und 25^0 . Deshalb gehen die Geraden durch einen jeweils verschobenen Nullpunkt für 25^0 . Man erkennt, daß auch nach tieferen Temperaturen hin das Arrheniusche Gesetz hinreichend erfüllt ist. Bei der gewählten Darstellung ergeben sich parallele Geraden, d. h. tatsächlich liegen die relativen Anfangsgeschwindigkeiten aller untersuchten Gläser auf derselben Geraden. Für die Temperaturabhängigkeit der Anfangsgeschwindigkeit scheinen also sehr einfache Gesetzmäßigkeiten vorzuliegen.

Das Bild 11 zeigt††) die Abhängigkeit von der Art und Konzentration der Angriffsflüssigkeit bei gleicher Temperatur. Es wurde die Anfangsgeschwindigkeit gegen den Gehalt an Salpetersäure oder Natriumhydroxyd in Mol/Liter aufgetragen. Vom niedrigen Wasserwert aus steigen zu beiden Seiten die Kurven steil an und gehen bald in mäßig geneigte Geraden über. Für merkliche Konzentrationen hängt

†) Versuche von Herrn Dr. Geffcken.

††) Nach Versuchen von Herrn Dr. Geffcken.

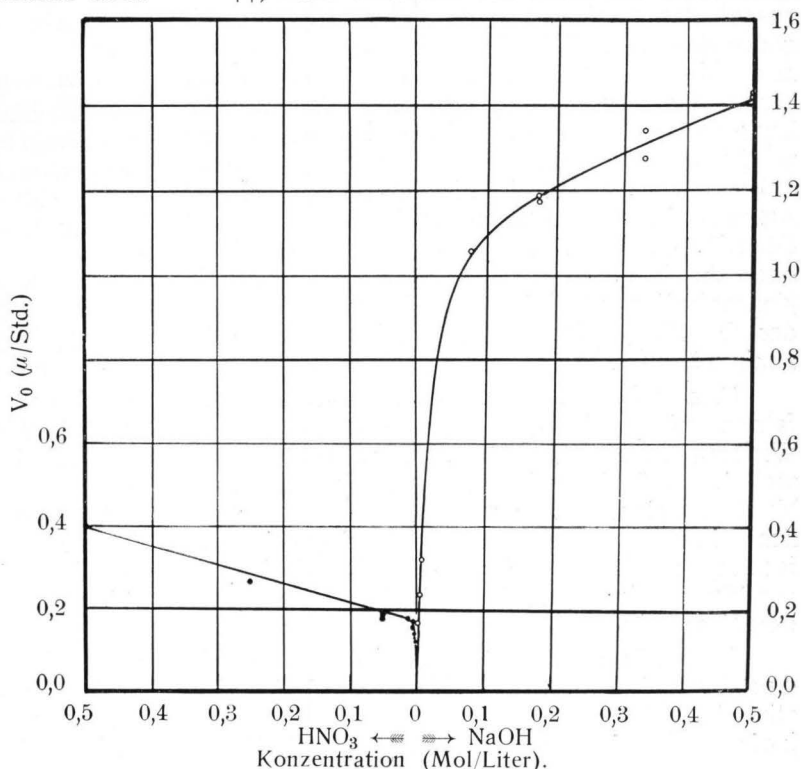


Bild 11. Anfangsgeschwindigkeit V_0 (zerstörte Glasschicht in μ /Stunde) bei 100^0 in Abhängigkeit von der Konzentration.

also die Anfangsgeschwindigkeit in leicht angegebbarer Weise linear vom Gehalt der Flüssigkeit an Säure oder Lauge ab. Die Lage der einzelnen geraden Teile der Kurven zum Wasserwert ist natürlich von Glas zu Glas verschieden und auch mit der Temperatur veränderlich.

Es prägt sich aber deutlich aus, daß mindestens drei Arten des Angriffs als typisch zu unterscheiden sind: der Wasserangriff, der insbesondere die einwertigen Oxyde ablöst; der Säureangriff, der auch die zweiwertigen Oxyde umfaßt und im wesentlichen nur die Kieselsäure auf der Oberfläche beläßt, und der Laugenangriff, der alle Bestandteile in Lösung bringt. Besonderheiten werden vielleicht noch die Flußsäure und auch Natriumphosphat zeigen. Im allgemeinen dürften aber alle angreifenden Flüssigkeiten in diese drei Gruppen einzureihen sein. Zur vollständigen Beschreibung sind außerdem natürlich noch die Konstanten der Hemmungswiderstände in Abhängigkeit von Temperatur und Konzentration zu ermitteln. Hierüber liegen z. Zt. nur vereinzelte Ergebnisse vor, so daß ein Eingehen darauf nicht verlohnt.

8. Zusammenfassung.

Ueberblickt man alle vorgetragenen Ergebnisse, so erkennt man, daß die Frage nach der Angreifbarkeit des Glases zwar ein äußerst vielseitiges Problem ist, daß sich aber doch die Zeitabhängigkeit mit einem einfachen Differentialgesetz weitgehend beschreiben läßt. Dieses Gesetz besagt, daß die jeweilige Angriffsgeschwindigkeit gleich dem Verhältnis einer die Affinität zwischen dem Glas und der vorliegenden Angriffslösung kennzeichnenden Größe zu einer Summe von hemmenden Widerstandsgrößen konstanter und zeitlich veränderlicher Art ist. Gewiß sind noch Störungen dieses Gesetzes insbesondere für lange Angriffszeiten dadurch möglich, daß sich die Oberflächenschicht verändert (z. B. abblättert oder durch Umlagerungen verdichtet), daß die Konzentration der Lösung und auch die Größe der Oberfläche (z. B. eines Griefbes) zu- oder abnimmt, usw.

Man wird dementsprechend das Prüfverfahren möglichst so wählen, daß es auch die Wirkung kurzzeitiger Angriffe zu messen gestattet. Im übrigen darf man erhoffen, daß nach Vorliegen einer genügenden Anzahl wissenschaftlich einwandfreier Konstanten weitere Vereinfachungen erkennbar werden, z. B. hinsichtlich der Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit der Angriffskonstanten.

Jedenfalls steht fest, daß die Kenntnis des Angriffs durch Wasser bei einer bestimmten Temperatur und Auslaugzeit in keiner Weise zur auch nur einiger-

maßen zuverlässigen Beurteilung des Verhaltens eines Glases im Gebrauch genügt. Es prägt sich deutlich aus, daß wir mindestens Wasser-, Säure- und Laugenangriff als typisch zu unterscheiden haben.

Aus dieser Erkenntnis heraus versucht man ja auch in neuerer Zeit bereits, zusätzliche technische Konstanten für das Verhalten bei anderen Temperaturen und gegenüber sauren und basischen Flüssigkeiten zu ermitteln. So sehr diese Bestrebungen zu begrüßen sind, sie werden nur dann einen dauernden Wert besitzen, wenn dabei folgende Grundsätze beachtet werden:

1. Für eine gegebene Temperatur und Reaktionsflüssigkeit müssen grundsätzlich zwei Werte der Zeitkurve festgelegt werden. Es ist zwar wahrscheinlich, daß beim Arbeiten bei hoher Temperatur für manche Gläser der Eigenwiderstand klein ist, und daß daher näherungsweise die Annahme einer unendlich großen Anfangsgeschwindigkeit, also einer einkonstantigen Parabelgleichung, zur Beschreibung des Reaktionsverlaufs genügt. Bei tiefer Temperatur und in vielen anderen Fällen trifft diese Annahme aber sicher nicht zu.

2. Zur Ermittlung von wissenschaftlich einwandfreien Konstanten müssen ferner grundsätzlich folgende Bedingungen erfüllt sein:

- a) Das Glas muß im unvorausgelaugten Zustand zur Messung gelangen.
- b) Die Größe der Oberfläche des Glases muß bekannt sein.
- c) Aus der ermittelten Menge des Gelösten muß die zersetzte Glasmenge zu errechnen sein oder direkt hervorgehen.
- d) Es ist grundsätzlich mit maximaler Rührung zu arbeiten.

In diesen kurzen Sätzen lassen sich die Hauptergebnisse der bisherigen Untersuchungen zusammenfassen. Wichtig ist vor allem der Nachweis, daß es bei Beachtung einiger weniger Grundsätze sehr wohl möglich erscheint, statt methodenabhängiger technischer Zahlenwerte wissenschaftlich einwandfreie Konstanten zu ermitteln. Die bisherigen Prüfverfahren brauchen deshalb nicht aufgegeben zu werden; sie sind nur meßtechnisch fortzuentwickeln. Ich bin mir dabei bewußt, daß diese Fortentwicklung (besonders hinsichtlich der Forderung, das Meßergebnis in zerstörter Glasmenge auszudrücken) vor allem bei der Wasserlöslichkeit größere Schwierigkeiten bereiten wird. Auf der anderen Seite winkt aber als Lohn derartiger Bemühungen die internationale Gültigkeit wissenschaftlicher Konstanten.

Einen Beitrag in Richtung auf dieses Ziel und eine Anregung zur Aussprache darüber sollten meine Ausführungen darstellen. Ich hoffe, sie bald durch einige weitere Arbeiten ergänzen zu können.