

DK 666.112.3:666.21:620.193.23:539.211

Entalkalisierung von Glasoberflächen durch saure Wasserbehandlung

Von Horst Scholze und Ivan Bakardjiev, Würzburg

(Mitteilung aus dem Institut für Silicatiforschung der Fraunhofer-Gesellschaft, Würzburg)

(Eingegangen am 10. Juni 1977)

Ein Fensterglas und ein Bleikristallglas wurden in 0,1 N HCl bzw. DCl ausgelaugt, das Fensterglas wurde auch mit $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ bzw. D_2O behandelt. In allen Fällen wurde beobachtet, daß die Reaktionen in Gegenwart von HCl oder H_2O schneller ablaufen als in DCl oder D_2O . Daraus folgt, daß die Geschwindigkeit dieser Prozesse durch das Proton H^+

bestimmt wird. In der Art der Wirkung gibt es Unterschiede, die von Glaszusammensetzung, Art des Angriffs und Temperatur abhängen. Die Alkaliabgabe folgt dem $\sqrt{t}$ -Gesetz, die Netzwerkauflösung, die ebenfalls einen Isotopeneffekt zeigt, dem einfachen linearen Zeitgesetz.

Dealkalization of glass surfaces by aqueous acid treatment

Samples of window glass and lead crystal were leached in 0,1 N HCl and DCl and the window glass also treated in $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ or D_2O . In all cases reactions proceeded more rapidly in HCl or H_2O than in DCl or D_2O . It thus follows that the rate of these reactions is determined by the proton

H^+ . There are differences in the type of process according to glass composition, type of attack and temperature. The alkali release follows a square root of time law but the attack of the network itself, which shows an isotope effect, is simply linear with time.

Désalcalinisation des surfaces de verre par traitement à l'eau acide

Un verre à vitres et un cristal au plomb sont lixiviés dans 0,1 N HCl et DCl. Le verre à vitres est en outre traité à l'aide de $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ou D_2O . Dans tous les cas, on observe que les réactions sont plus rapides en présence de HCl ou de H_2O que dans DCl ou D_2O . Il s'ensuit que la vitesse des processus est déterminée par le proton H^+ . Ils existent des différences dans

la nature de l'effet exercé, qui dépendent de la composition du verre, du type d'attaque et de la température. La cession d'alcalis suit la loi $\sqrt{t}$; la dissolution du réseau, qui montre également un effet isotopique, obéit par contre à la simple loi linéaire de temps.

In einer früheren Arbeit [1] war mitgeteilt worden, daß die Geschwindigkeit der Auslaugung von Kalk-Natrongläsern in verdünnten Säuren durch das Proton H^+ bestimmt wird. Dabei bildet sich eine Gelschicht aus, in der noch eine geringe, nahezu konstante Na_2O -Konzentration vorhanden ist, ehe in einem steilen, S-förmigen Verlauf die Na_2O -Ausgangskonzentration im Innern des Glases erreicht wird. Spiegelbildlich dazu wird in dieser Gelschicht ein Wassergehalt beobachtet, der aus $\equiv \text{Si}-\text{OH}$ -Gruppen besteht, die durch den Ionenaustausch Na^+-H^+ entstanden sind und die teilweise zu den H_2O -Molekülen kondensiert sind. Zusätzlich findet man noch weitere H_2O -Moleküle in der Gelschicht, da neben dem Ionenaustausch auch ein direktes Eindringen von H_2O -Molekülen stattfindet.

Diese Versuche wurden vorzugsweise an einem leicht auslaugbaren, alkalireichen Glas in wäßriger Lösung bei 60 bzw. 80 °C durchgeführt. Es interessierte die Frage, ob diese Erkenntnisse auch für andere Versuchsbedingungen gelten. In der vorliegenden Arbeit werden daher Glaszusammensetzung, Temperatur und Medium variiert; die bewährte Folienmethode wird beibehalten.

1. Versuchsbeschreibung

1.1. Herstellung der Gläser und der Folien

Für die Versuche wurden ein Kalk-Natronglas vom Typ eines Fensterglases mit (in Gew.-%) 72,5 SiO_2 ; 1,0 Al_2O_3 ; 8,0 CaO ; 4,0 MgO und 14,5 Na_2O und ein

Bleikristallglas mit (in Gew.-% nach Analyse) 63,0 SiO_2 ; 20,5 PbO und 16,5 K_2O ausgewählt. Es wurden auch einige Versuche mit einer Hohlglaszusammensetzung mit (in Gew.-%) 73 SiO_2 ; 2 Al_2O_3 ; 12 CaO und 13 Na_2O durchgeführt, die dem Fensterglas entsprechende Ergebnisse lieferten. Es wurde daher auf den weiteren Einsatz des Hohlglases verzichtet.

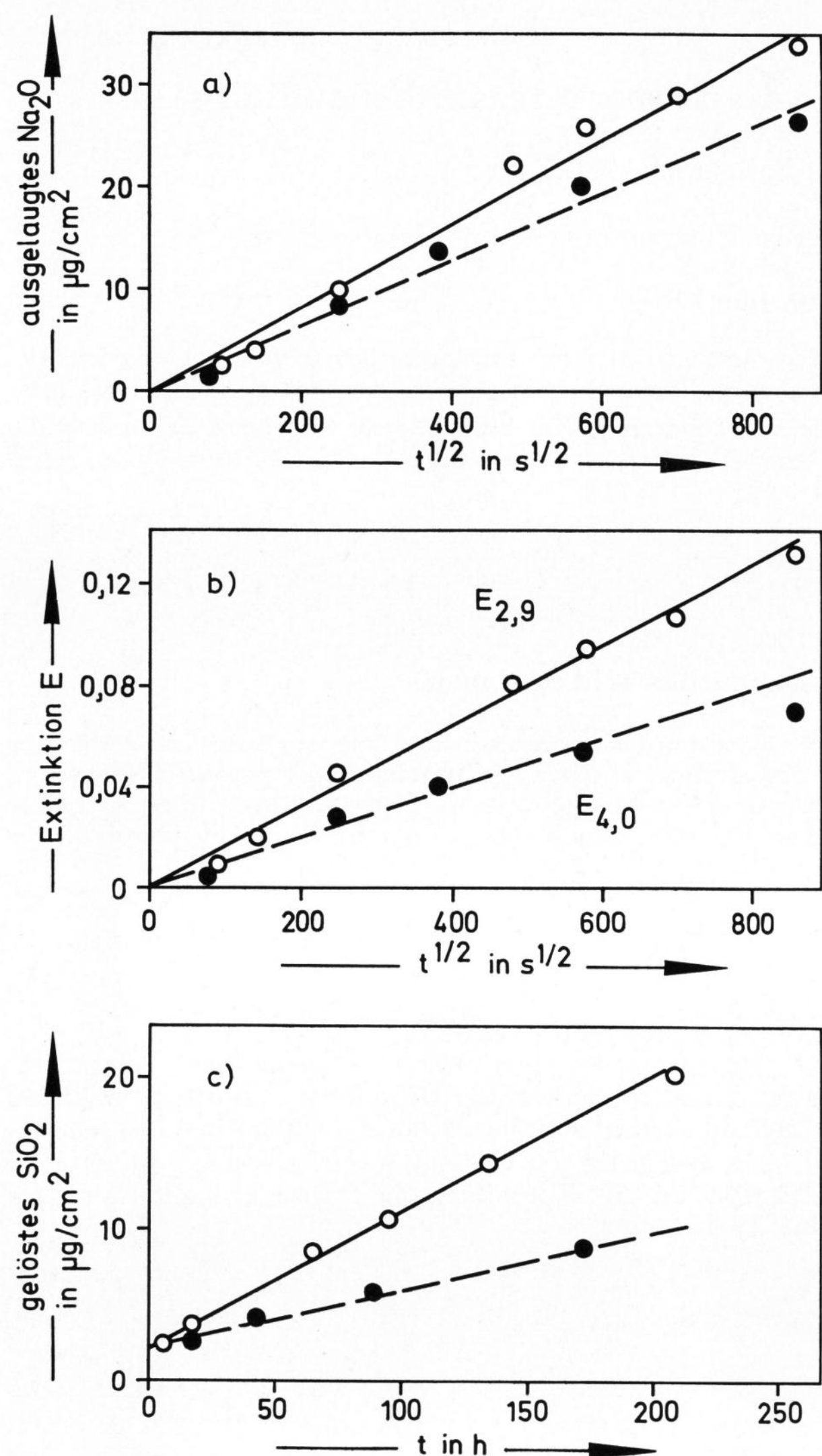
Die Gemenge wurden aus Dörentruper Quarzsand und den technisch reinen bzw. p.A.-Qualitäten der Oxide bzw. Carbonate hergestellt. Die Kalk-Natrongläser wurden bei 1450 °C im Gasofen, das Bleikristallglas bei 1400 °C im Elektrofen im Platintiegel erschmolzen. Anschließend wurde mit einem Pt/Rh-Rührer über einen Zeitraum von 1,5 h homogenisiert.

Die Herstellung der Folien und deren Behandlung sind in [1] beschrieben. Dieses Verfahren wurde beibehalten.

1.2. Auslaugung

Auch bei der Auslaugung erfolgte eine weitgehende Anlehnung an das in [1] beschriebene Verfahren. Als Auslauglösungen wurden 0,1 N HCl und 0,1 N DCl eingesetzt. Unter 100 °C dienten Polypropyldosen, ab 100 °C Teflonhülsen in kleinen Druckgefäßen als Gefäßmaterial.

Zunächst wurde für jede Versuchsbedingung eine frische Folie verwendet. Dabei ergaben sich manchmal recht große Streuungen, die wahrscheinlich dadurch hervorgerufen werden, daß es nicht möglich war, die



Bilder 1a bis c. Zeitabhängigkeit der Auslaugung einer Fensterglasfolie bei 120 °C in 0,1 N HCl (○) bzw. in 0,1 N DCl (●); a) Alkaliabgabe; b) Wasseraufnahme; c) Auflösung des Netzwerkes.

Vorgeschichte aller Folien gleich zu gestalten. Es wurde daher dann auf Versuchsreihen übergegangen, bei denen immer dieselbe Folie verwendet wurde, entweder bei direkter Fortsetzung der Auslaugung nach Zwischenmessung oder nach Abätzen der vorher gebildeten Gelschicht.

1.3. SO₂-Behandlung

Die Behandlung mit SO₂ wurde in die Versuche einbezogen, weil sich bei Temperaturen um den Transformationsbereich Hüttenrauch bildet, dessen Menge nach Douglas und Isard [2] vom Wasserdampfgehalt in der Atmosphäre abhängt, und weil nach Tober [3] interessante Spannungszustände entstehen.

Für die Versuche wurde eine Vakuumapparatur aufgebaut, die im wesentlichen aus einem in einem Rohrofen befindlichen Kieselglasrohr bestand, in das von der einen Seite die eingedrahtete Folie eingeführt werden konnte. Auf der anderen Seite befanden sich Vorratsgefäße mit SO₂, H₂O, D₂O und Luft, die über eine Dosiereinrichtung mit den gewünschten Partialdrücken in das Rohr eingeleitet werden konnten.

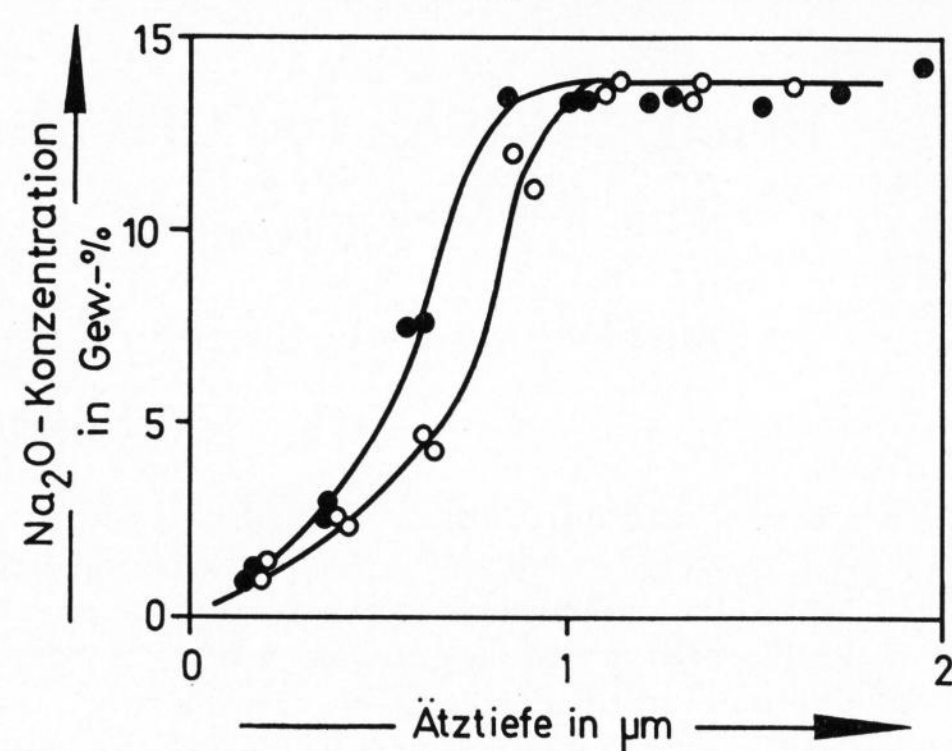


Bild 2. Na₂O-Konzentrationsprofile von Fensterglas nach Auslaugung in 0,1 N HCl (○) bzw. in 0,1 N DCl (●) nach 100 h bei 100 °C.

1.4. Nachweis der Entalkalisierung

Nach den Versuchen wurden die Folien abgespült und in den Auslauglösungen Na₂O und K₂O flammenfotometrisch, SiO₂ fotometrisch nach dem Siliconmolybdänblau-Verfahren, CaO komplexometrisch mit Calconcarbonsäure und PbO fotometrisch mit Dithizon bestimmt.

Bei einigen Versuchen erfolgte die Ermittlung des Konzentrationsprofils durch schrittweises Abätzen mit HF und durch Analyse der Ätzlösung.

Der sich bei der SO₂-Behandlung bildende Hüttenrauch war leicht abwaschbar und in der Waschlösung zu bestimmen.

Sämtliche Versuchsschritte wurden daneben gravimetrisch und infrarotspektroskopisch verfolgt. Letztere Methode erlaubt an der OH-Bande bei 2,9 µm die Messung des Gesamtwassergehaltes (bzw. bei 4,0 µm an der OD-Bande). Die Verwendung von Folien ermöglicht darüber hinaus die getrennte Ermittlung des Gehalts an H₂O-Molekülen, wofür die Bande bei 6,2 µm charakteristisch ist.

2. Meßergebnisse und Diskussion

2.1. Auslaugung von Fensterglas

Die Versuchstemperaturen lagen zwischen 100 und 140 °C. Die Bilder 1a bis c zeigen die Ergebnisse einer Versuchsreihe mit einer Folie bei 120 °C. Die Bilder 1a und b bestätigen den früheren Befund, daß sowohl die Alkaliabgabe als auch die Wasseraufnahme (an Hand der Extinktion bei 2,9 bzw. 4,0 µm) einem $\sqrt{t}$ -Gesetz folgen. Beim Ionenaustausch Na⁺-H⁺ wandern mit dem Proton H⁺ jeweils etwa 0,5 H₂O-Moleküle in das Glas.

Der Isotopeneffekt wird ebenfalls bestätigt, indem in DCl die Auslaugung langsamer erfolgt, d. h., auch beim Fensterglas bestimmt das Proton H⁺ (oder D⁺) die Geschwindigkeit. Der Unterschied liegt auch hier in der Lage des Steilanstiegs, wie Bild 2 an einem Beispiel bei 100 °C zeigt.

In Bild 1c ist zu erkennen, daß unter diesen Bedingungen auch das Netzwerk angegriffen wird. Im Gegensatz zu den Bildern 1a und b gilt dafür aber ein lineares Zeitgesetz, was auch zu erwarten war. Der Angriff ist jedoch gering; erst nach etwa 200 Jahren würde unter diesen Bedingungen eine Schicht von 1 mm aufgelöst sein. Bemerkenswert aber ist der Befund, daß auch dieser

Prozeß einen Isotopeneffekt zeigt, d. h., auch die Spaltung der $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ -Brücke wird in ihrer Geschwindigkeit durch das Proton bestimmt. Darauf wurde bereits an anderer Stelle [4] eingegangen.

Die einfachen Zeitabhängigkeiten erlauben eine einfache normierte Darstellung der Ergebnisse, indem jeweils nur die Steigung der Meßkurven angegeben wird. Das ist in Tabelle 1 geschehen. Aus den Werten bei verschiedenen Temperaturen lassen sich die entsprechenden Aktivierungsenergien berechnen. Es ergeben sich

für die Na_2O -Auslaugung in HCl 48 ± 3 kJ/mol,
in DCl 47 ± 3 kJ/mol,
für die Wasseraufnahme in HCl 53 ± 5 kJ/mol und
in DCl 46 ± 6 kJ/mol.

Danach ist kein signifikanter Isotopeneffekt vorhanden. Auch die SiO_2 -Auflösung zeigt in der Aktivierungsenergie keinen Isotopeneffekt mit 73 ± 3 kJ/mol in HCl und 80 ± 14 kJ/mol in DCl. Die Werte sind höher als bei der Na_2O -Auslaugung, aber Rana und Douglas [5] finden ähnliche Werte für die Netzwerkauflösung von Kalk-Natrongläsern in Wasser. Für weitere Aussagen wären zusätzliche Untersuchungen notwendig, zumal die Meßwerte noch recht stark streuen. Man kann aber Tabelle 1 entnehmen, daß der Isotopeneffekt bei der SiO_2 -Auflösung größer ist als bei der Auslaugung.

2.2. Auslaugung von Bleikristallglas

Die Auslauggeschwindigkeit der Bleikristallgläser ist höher, weshalb Versuchstemperaturen von 40 bis 80 °C ausreichen, um in nicht zu langen Zeiten meßbare Umsätze zu erhalten. Bei dem untersuchten Glas zeigte sich besonders deutlich, daß die Ergebnisse von verschiedenen Folien so stark streuen, daß es manchmal schwierig war, die wahren Abhängigkeiten zu erkennen. Letzteres ist aber möglich, wenn man für eine bestimmte Versuchsreihe immer dieselbe Folie verwendet und bei der Auswertung sich vor allem auf die Steigung der erhaltenen Meßkurven bezieht.

Bild 3 bringt ein Beispiel, bei dem jeweils nach drei Auslaugungen bei konstanter Temperatur die Temperatur um 20 K erniedrigt wurde. Nach Beendigung der Versuche in HCl wurde zwischengeätzt und mit den DCl-Versuchen begonnen. Die sich aus diesen und weiteren Messungen ergebenden Mittelwerte der Steigungen enthält Tabelle 2.

Tabelle 1. Normierte Ergebnisse der Auslaugung von Fensterglas in 0,1 N HCl bzw. DCl

Temperatur in °C	Lösung	ausgelaugtes Na_2O in $\text{ng}/(\text{cm}^2 \text{s}^{0,5})$	Extinktion $E_{2,9}$ bzw. $E_{4,0}$ in $[\text{s}^{-0,5}] \cdot 10^6$	gelöstes SiO_2 in $\text{ng}/(\text{cm}^2 \text{h})$
100	HCl	18 ± 1	55 ± 7	30 ± 1
	DCl	14 ± 1	45 ± 2	11 ± 2
110	HCl	25 ± 1	96 ± 11	59 ± 6
	DCl	20 ± 1	52 ± 8	41 ± 5
120	HCl	40 ± 4	161 ± 10	106 ± 16
	DCl	32 ± 3	84 ± 5	56 ± 12
140	HCl	79 ± 4	286 ± 20	297 ± 58
	DCl	59 ± 3	178 ± 23	158 ± 23

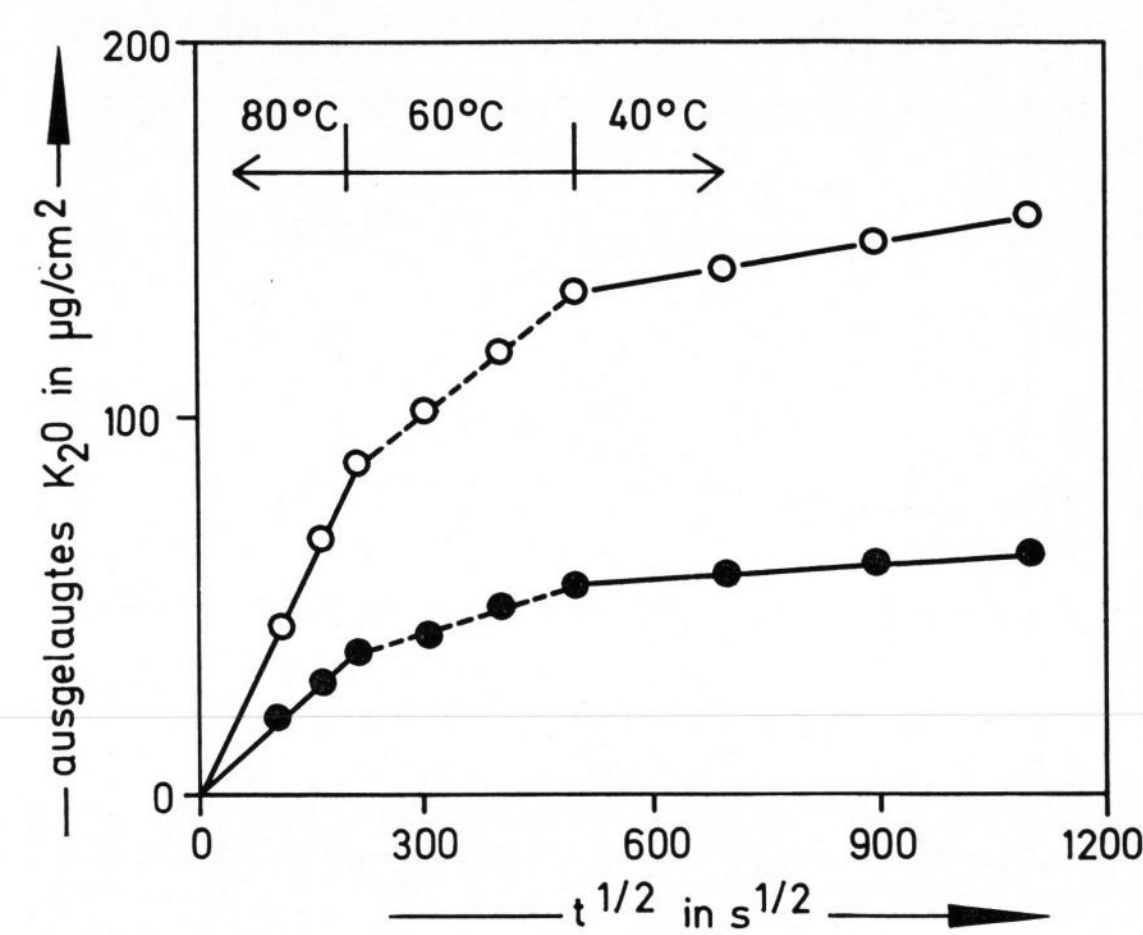


Bild 3. Zeit- und Temperaturabhängigkeit der Auslaugung einer Bleikristallglasfolie in 0,1 N HCl (○) bzw. in 0,1 N DCl (●).

Man erkennt zunächst wieder einen Isotopeneffekt bei der K_2O -Auslaugung, der hier noch ausgeprägter als bei den Kalk-Natrongläsern ist. Damit wird auch die Geschwindigkeit der K_2O -Auslaugung dieser Gläser durch das Proton bestimmt.

Aus der Temperaturabhängigkeit ergeben sich Aktivierungsenergien für die Auslaugung in 0,1 N HCl von 52 ± 5 kJ/mol und in 0,1 N DCl von 52 ± 6 kJ/mol, d. h., sie sind gleich.

Leider waren bei den DCl-Versuchen die Extinktionen der OD-Bande bei $4,0 \mu\text{m}$ nicht auswertbar, da nach der Entnahme der Folien aus den Lösungen sehr schnell ein Rücktausch des D_2O in der Folie mit dem H_2O -Gehalt der umgebenden Atmosphäre stattfand. Aus dem Vergleich mit den $E_{2,9}$ -Werten kann man aber folgern, daß der Ionenaustausch K^+-H^+ durch jeweils fast ein H_2O -Molekül pro H^+ -Ion begleitet wird, d. h., dieser Ionenaustausch kommt dem Austausch $\text{K}^+-\text{H}_3\text{O}^+$ nahe.

Die gleichzeitige PbO -Auslaugung und die SiO_2 -Auflösung sind unter diesen Versuchsbedingungen so gering, daß keine eindeutige Aussage über die Art der Zeitabhängigkeit erfolgen kann. Es deutet sich aber an, daß die PbO -Auslaugung ebenfalls dem $\sqrt{t}$ -Gesetz folgt mit einem normierten Wert von etwa $9 \text{ ng}/(\text{cm}^2 \text{s}^{0,5})$ in 0,1 N HCl bei 80 °C, d. h., die PbO -Auslaugung beträgt molekular betrachtet nur etwa 1 % der K_2O -Auslaugung. Die SiO_2 -Auflösung tendiert mehr zum linearen Zeitgesetz mit einem normierten Wert für 80 °C von

Tabelle 2. Normierte Ergebnisse der Auslaugung von Bleikristallglas in 0,1 N HCl bzw. DCl

Temperatur in °C	Lösung	ausgelaugtes K_2O in $\mu\text{g}/(\text{cm}^2 \text{s}^{0,5})$	Extinktion $E_{2,9}$ in $[\text{s}^{-0,5}] \cdot 10^4$
40	HCl	$0,04 \pm 0,01$	2 ± 1
	DCl	$0,02 \pm 0,01$	—
60	HCl	$0,16 \pm 0,02$	5 ± 2
	DCl	$0,07 \pm 0,02$	—
80	HCl	$0,38 \pm 0,09$	12 ± 5
	DCl	$0,19 \pm 0,04$	—

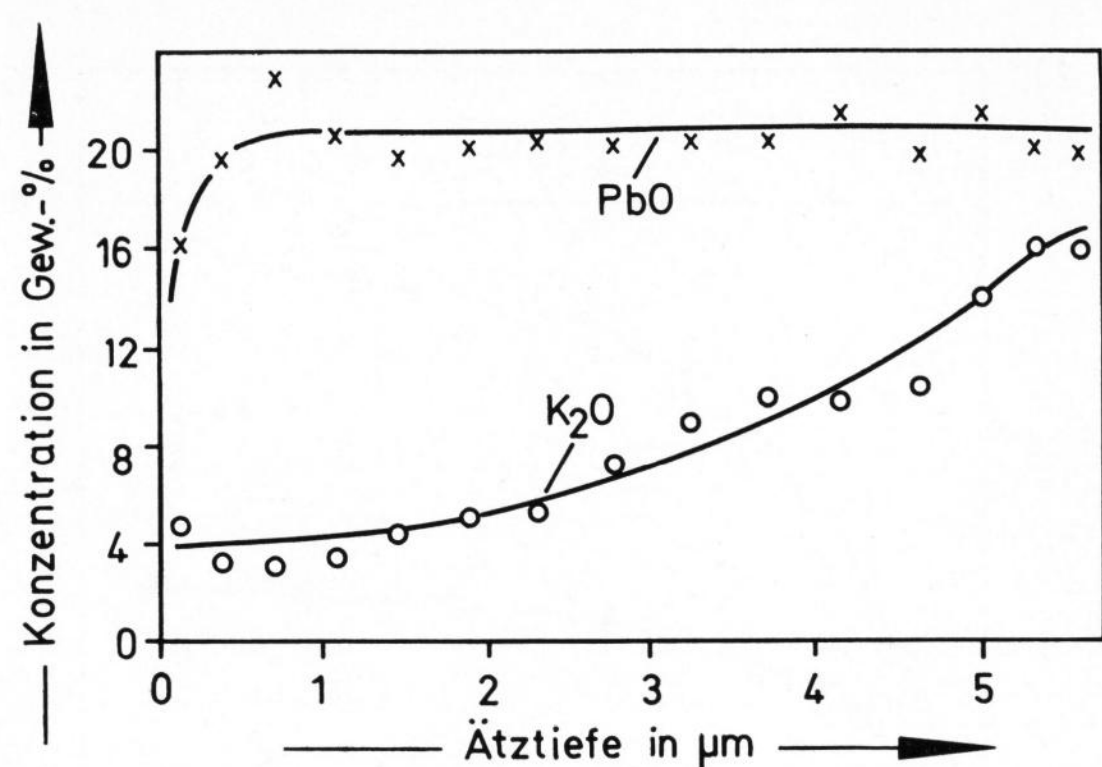


Bild 4. K_2O - und PbO -Konzentrationsprofile von Bleikristallglas nach Auslaugung in 0,1 N HCl nach 25 h bei 80 °C.

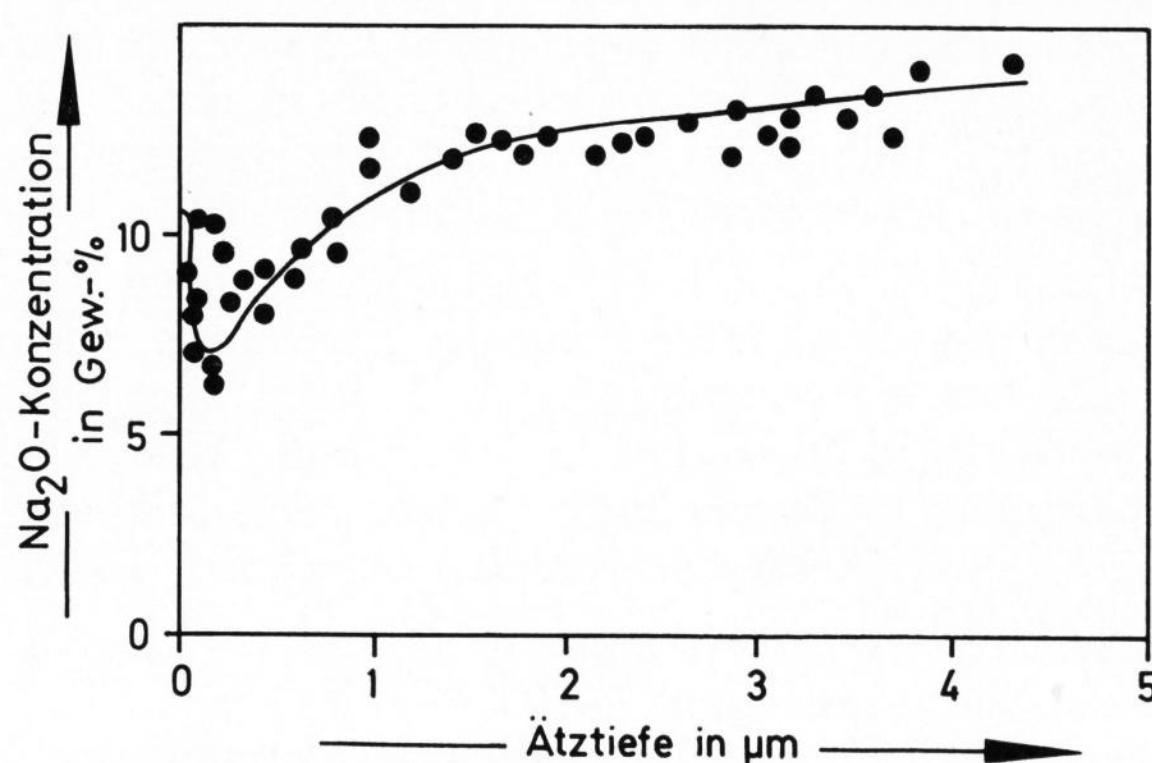


Bild 6. Na_2O -Konzentrationsprofil von Fensterglas nach Behandlung mit SO_2 und H_2O nach 100 h bei 560 °C.

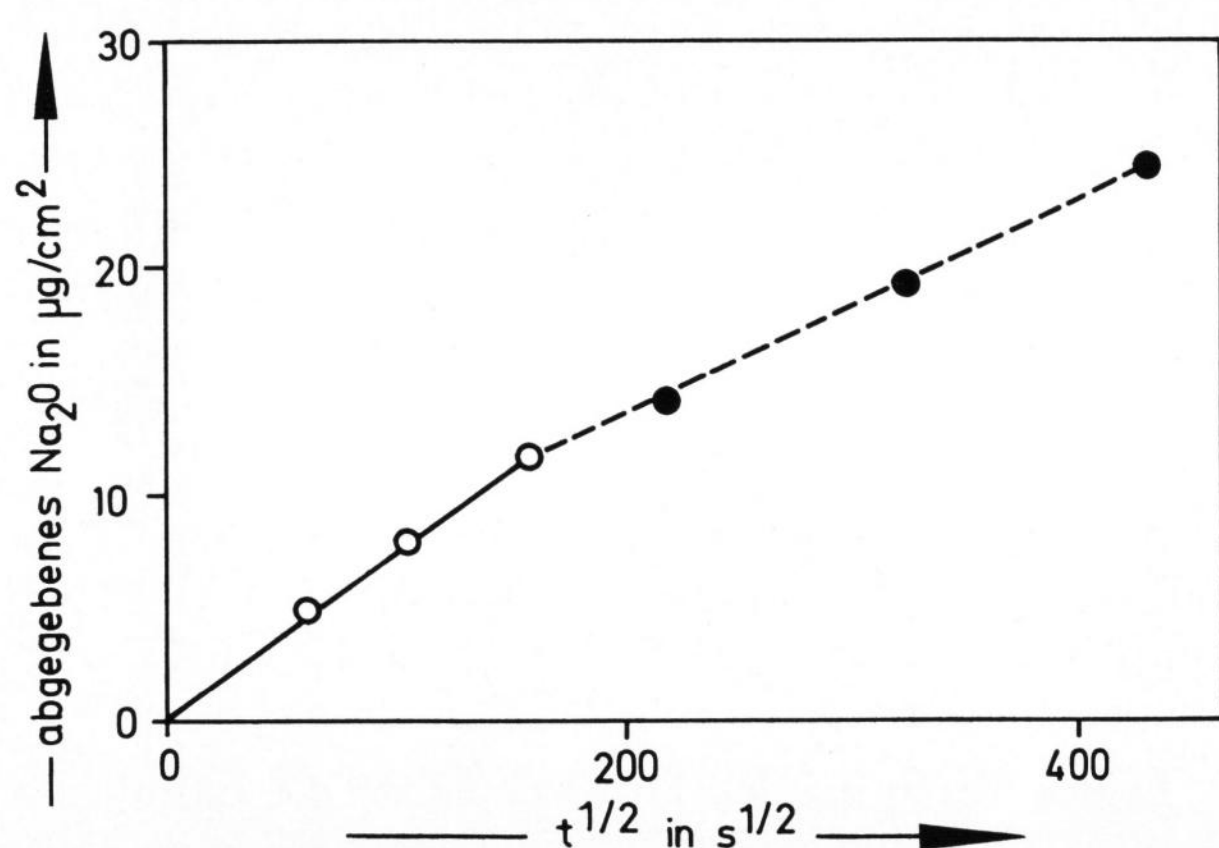


Bild 5. Zeitabhängigkeit der Na_2O -Abgabe einer Fensterglasfolie bei 560 °C in einer Atmosphäre mit 13,6 mbar SO_2 und 23,4 mbar H_2O (○) bzw. D_2O (●).

$0,44 \pm 0,17 \mu g/(cm^2 h)$ in 0,1 N HCl und $0,16 \pm 0,10 \mu g/(cm^2 h)$ in 0,1 N DCl, wobei der große Isotopeneffekt bemerkenswert ist. Zum Vergleich sei angeführt, daß in 0,1 N HCl bei 80 °C in 25 h bei diesem Bleikristallglas pro cm^2 in Lösung gehen etwa $114 \mu g K_2O$, $3 \mu g PbO$ und $11 \mu g SiO_2$. Für diese Bedingungen zeigt Bild 4 die durch Abätzen gewonnenen Konzentrationsprofile der Gelschicht. Im Vergleich zu den Kalk-Natrongläsern ist hier der Anstieg der Alkalikonzentration zum ursprünglichen Wert im Innern nicht so steil.

2.3. SO_2 -Behandlung von Fensterglas

Die Begasung erfolgte bei 560 °C, d. h. knapp oberhalb von T_g , der bei 545 °C liegt. In der Atmosphäre wurde der Gehalt an SO_2 mit 13,6 mbar immer konstant gehalten, während die Anteile an H_2O , D_2O und Luft variiert wurden.

Bild 5 bringt die Meßwerte einer Folie, wobei nach der dritten Messung von H_2O auf D_2O übergegangen wurde. Man erkennt, daß auch bei diesen Versuchen das $\sqrt{t}$ -Gesetz erfüllt ist. Außerdem wird wieder ein Isotopeneffekt beobachtet, der im Beispiel des Bildes 5 bei 1,4 lag, was auch andere Messungen zeigten. Er stimmt damit mit der Größe des Isotopeneffektes bei der Auslaugung überein, was für einen ähnlichen Mechanismus spricht.

Bei diesen Versuchen bildet sich Na_2SO_4 , was als weißer Belag (Hüttenrauch) gut sichtbar ist. Das Gewicht der Folien steigt dadurch an. Nach dem Abspülen des Belags zeigen die Folien eine Gewichtsabnahme gegenüber dem Ausgangsgewicht. Diese Gewichtsabnahme entspricht im Rahmen der Meßgenauigkeit der analytisch bestimmten abgegebenen Na_2O -Menge. Daraus folgt, daß bei diesem Prozeß kein Wasser von den Folien aufgenommen wird, was auch die IR-Spektren zeigen. Eine Mitwirkung der Protonen H^+ bei der Hüttenrauchbildung ist aber trotzdem vorhanden. Das beweist nicht nur der Isotopeneffekt, sondern auch die Förderung der Hüttenrauchbildung durch steigenden Wasserdampfpartialdruck, was bereits von Douglas und Isard [2] festgestellt wurde. Ein Einfluß von Luft wurde nicht gefunden. Bei den vorliegenden Versuchen ergaben sich die folgenden normierten Werte für die Na_2O -Abgabe bei der SO_2 -Behandlung von Fensterglas bei 560 °C:

- $64 \pm 14 \text{ ng}/(cm^2 s^{0,5})$ mit 23,4 mbar H_2O -Druck,
- $44 \pm 7 \text{ ng}/(cm^2 s^{0,5})$ mit 12,3 mbar H_2O -Druck,
- $31 \pm 3 \text{ ng}/(cm^2 s^{0,5})$ mit 6,1 mbar H_2O -Druck und
- $46 \pm 10 \text{ ng}/(cm^2 s^{0,5})$ mit 23,4 mbar D_2O -Druck.

Das sich bei dieser Behandlung einstellende Na_2O -Konzentrationsprofil weist nach Bild 6 gegenüber den früheren Auslaugungsprofilen deutliche Unterschiede auf, wobei vor allem der Wiederanstieg der Na_2O -Konzentration unmittelbar an der Oberfläche auffällt. Der Grund dafür ist noch unbekannt; möglicherweise liegt er in der Entmischungstendenz in Gegenwart von Na_2SO_4 . Dieser Kurvenverlauf gibt auch Anhaltspunkte für eine Deutung der eingangs erwähnten unerwarteten Spannungsverhältnisse, indem Tober [3] nach ähnlicher Behandlung trotz der Alkaliverarmung Zugspannungen feststellte.

Es wurden auch einige orientierende Versuche zur Ermittlung der Temperaturabhängigkeit angestellt. Bei 360 °C war die Alkaliabgabe im Mittel um den Faktor 3 geringer. Das führt zu der bemerkenswert geringen Aktivierungsenergie von 25 kJ/mol, was auf Unterschiede im Mechanismus zwischen saurer Gasbehandlung und saurer Auslaugung hinweist. Auch zeigt ein Vergleich mit Tabelle 1, daß die Na_2O -Abgabe in SO_2/H_2O bei 560 °C der Na_2O -Auslaugung bei 120 bis 140 °C entspricht, d. h., letzterer Prozeß verläuft deutlich schneller.

3. Zusammenfassung

a) Sowohl bei der Auslaugung in verdünnter Säure als auch bei der SO_2 -Behandlung in Gegenwart von Wasserdampf werden die abgegebenen Alkalimengen geringer, wenn man HCl gegen DCl bzw. H_2O -Dampf gegen D_2O -Dampf austauscht. Das zeigt, daß bei diesen Prozessen die Geschwindigkeit durch das Proton H^+ (bzw. D^+) bestimmt wird.

b) Die Größe dieses Isotopeneffekts hängt ab von der Glaszusammensetzung und der Art des Angriffs, d. h., es bestehen Unterschiede im Mechanismus der Wirkung des Protons.

c) Ein ähnlicher Isotopeneffekt wird auch bei der SiO_2 -Auflösung in verdünnter Säure beobachtet, d. h., auch die Netzwerkauflösung wird in ihrer Geschwindigkeit durch das Proton bestimmt.

d) Frühere Ergebnisse wurden bestätigt, wonach die Auslaugung einem $\sqrt{t}$ -Gesetz folgt, was auch für die Alkaliabgabe bei der SO_2 -Behandlung gilt.

e) Die entstehenden Konzentrationsprofile zeigen nach der Auslaugung eine Gelschicht an, wobei der S-förmige Anstieg der Alkalikonzentration zur Ausgangskonzentration im Innern beim Na_2O steiler ist als beim K_2O . Dieser Anstieg bewegt sich mit $\sqrt{t}$ in das Glas. Mit den üblichen Interdiffusionsgleichungen lassen sich diese Profile nicht erfassen.

f) Bei der SO_2 -Behandlung wird unmittelbar an der Oberfläche wieder eine Alkalianreicherung beobachtet.

g) Der Grundmechanismus aller dieser Prozesse liegt im Ionenaustausch Na^+ (oder K^+)- H^+ . Es bilden sich im Glas dadurch OH -Gruppen, die teilweise wieder kondensieren. Im Bereich von T_g tritt das sich so bildende H_2O wieder aus dem Glas aus. Neben der Alkaliverarmung finden also noch Veränderungen des Netzwerks statt.

h) Bei der Auslaugung wird das Proton von H_2O -Molekülen begleitet, deren Menge von der Glaszusammensetzung abhängt.

i) In der Gasphase ist der Umsatz abhängig von der H_2O -Konzentration.

j) Die Anzahl der Messungen und deren Variationen reichen nicht aus, den Mechanismus der Wirkung des Protons näher zu erfassen. Einige Hinweise auf mögliche Vorgänge werden gegeben. Wesentlich ist aber die Bestätigung der geschwindigkeitsbestimmenden Wirkung des Wassers, d. h., daß alle praktischen Prozesse, bei denen Wasser beteiligt ist, dadurch beherrscht werden und somit auch in ihrem Ablauf beeinflußt werden können.

Diese Untersuchungen wurden durch die Arbeitsgemeinschaft Industrieller Forschungsvereinigungen (AIF), Köln, über die Hüttentechnische Vereinigung der Deutschen Glasindustrie (HVG), Frankfurt (Main), unterstützt, wofür auch an dieser Stelle gedankt sei. Für die sorgfältigen zahlreichen Analysen gebührt Herrn R. Sauer mit seinen Mitarbeitern Dank.

4. Literatur

- [1] Scholze, H.; Helmreich, D. und Bakardjiev, I.: Untersuchungen über das Verhalten von Kalk-Natrongläsern in verdünnten Säuren. *Glastechn. Ber.* **48** (1975) S. 237 – 247.
- [2] Douglas, R. W. und Isard, J. O.: The action of water and sulfur dioxide on glass surface. *J. Soc. Glass Technol.* **33** (1949) S. 289 – 335. [Ref. *Glastechn. Ber.* **23** (1950) S. 284.]
- [3] Tober, H.: Über die bei der chemischen Behandlung von Glasoberflächen auftretenden Spannungen. Vortrag vor d. FA I der DGG am 5. 11. 1959 in Frankfurt (Main). [Ref. *Glastechn. Ber.* **33** (1960) S. 33.]
- [4] Scholze, H.: Evidence of control of dissolution rates of glasses by H^+ mobility. *J. Amer. ceram. Soc.* **60** (1977) Nr. 3 – 4, S. 186.
- [5] Rana, M. A. und Douglas, R. W.: The reaction between glass and water. Part 2. Discussion of the results. *Physics Chem. Glasses* **2** (1961) S. 196 – 205. [Ref. *Glastechn. Ber.* **36** (1963) S. 59.]

77R1844