

DK 620.193.23:541.124:666.11.01

## Reaktionen zwischen Glas und Luftfeuchtigkeit

Von JOHANNES LÖFFLER, Witten (Ruhr)

(Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Deutschen Tafelglas AG, Witten (Ruhr))

(Eingegangen am 19. September 1968)

Die Reaktion von Glas mit der Luftfeuchtigkeit ist ein Sonderfall innerhalb der Reaktionen zwischen Glas und unterschüssigem Wasser. Der Ablauf der Reaktion wird verfolgt durch Messung des durch diese Reaktion wasserlöslich gewordenen, des wasserunlöslich gebliebenen Rückstandes, des daran gebundenen Wassers, des gesamten niedergeschlagenen Wassers und des durch Methanol extrahierbaren Wassers. Die Konzentration der auf den Scheiben liegenden Lauge wird bestimmt, ebenso das Molverhältnis  $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$  im Wasserlöslichen.

Die Reaktion zwischen Glas und Luftfeuchtigkeit ist seit langem bekannt, denn auf ihr beruht — wenigstens zum größten Teil — die Verwitterung des Glases. Über diese ist in Nachfolge der Arbeiten von MYLIUS [1] sehr viel gearbeitet worden. Aber meist war das Ziel dieser Arbeiten nicht, den Ablauf der chemischen Reaktionen zu verfolgen, sondern technologisch anwendbare Tests zu finden, um die Haltbarkeit eines Glases bei der Lagerung festzustellen oder aber die Lagerhaltung zu verbessern. Hier ist besonders der Fachauschuß-Bericht Nr. 28 von KILIAN zu erwähnen [2]. Ferner mögen noch die zusammenfassenden Arbeiten von WESSEL [3] und HOLLAND [4] genannt werden. Insbesondere gibt HOLLAND interessante Berechnungen, allerdings meist unter weitgehenden Annahmen. Die Arbeiten von OBERLIES [5], die den Verwitterungsvorgang an Hand von übermikroskopischen Aufnahmen studierte, brachte wertvolle qualitative Aufschlüsse. Am Schluß dieser Zeilen sind die übrigen wichtigen Arbeiten dieser Art zusammengestellt. Versuche, die echten chemischen Reaktionen zwischen der in der Luft befindlichen Feuchte und der Oberfläche des Glases zu studieren, wobei die Einwirkung der Kohlensäure und der etwa vorhandenen kleinen Menge schwefliger Säure zunächst ausgeschlossen sein soll, fehlen völlig.

Über die technisch-kommerzielle Bedeutung der obengenannten Reaktion, die vielleicht von manchem unterschätzt werden könnte, sei noch ein Wort erlaubt: An Tafelgläsern, Spiegelgläsern, Hohlgläsern, Glasfasern, Glühlampenkolben u. a. kann man gelegentlich die typischen Zersetzungserscheinungen durch Luftfeuchte sehen, aber auch andere Gläser sind sicherlich nicht unempfindlich. An chemischen Apparategläsern von einer gewissen Resistenzklasse an wurde diese Art der Zersetzung vom Autor noch nicht beobachtet. Sollte jemand in einem Zweifelsfall nicht wissen, ob eine beobachtete Zersetzung durch unterschüssiges flüssiges Wasser oder durch Luftfeuchte hervorgerufen wurde, sei daran erinnert, daß flüssiges Wasser zwischen Glas — beispielsweise zwischen zwei Scheiben oder Flaschen —

immer mehr oder weniger abgeschlossene Flecken gibt, meist nach dem Kern zu an Intensität zunehmend, entsprechend dem durch Eintrocknen verstärkten Wirken der ausgelaugten Bestandteile, während Luftfeuchte immer die gesamte Oberfläche gleichmäßig zersetzt. Nicht behandelt werden sollen hier der Laugenangriff auf Glas, wie ihn SCHUMACHER und SCHWIETE [6] bearbeiteten, denn dort wurde die Lauge stets im Überschuß angewandt. Ebenfalls soll nicht auf den Austausch von  $\text{Na}_2\text{O}$  durch  $\text{H}_2\text{O}$ , den SENDT [7] beschrieben hat, eingegangen werden.

### 1. Art der Reaktion

Die Reaktion zwischen Glas und der in der Luft befindlichen Feuchtigkeit gehört ihrer chemischen Natur nach in die Reihe der Reaktionen von Glas mit Wasser. Diese wiederum dehnen sich je nach Menge des einwirkenden Wassers über ein sehr breites Gebiet aus, und man sollte grundsätzlich immer zwischen den Reaktionen mit überschüssigem und unterschüssigem Wasser unterscheiden, obwohl die Grenze zwischen beiden kaum definiert werden kann.

Man weiß, daß es die Reaktion zwischen Glas und einer überschüssigen Menge von wirklich reinem Wasser nur in Ausnahmefällen gibt, weil die in Lösung gehenden Zersetzungsprodukte, im wesentlichen die Alkalien, den Reaktionsablauf mehr oder weniger modifizieren. Das tun sie natürlich um so stärker, je höher ihre Konzentration ist. Der Unterschied zwischen den Extremen der Einwirkung, auf der einen Seite reines Wasser, auf der anderen Seite die mit einem Unterschuß entstehende mehr oder weniger konzentrierte Alkalisilicatlauge, ist so groß, daß sich fast keine Parallelen finden. Das kann man an einem einfachen Beispiel erläutern: Wird ein eingeglastes Fensterglas jahrelang von außen beregnet, von innen mit Wasser abgewaschen, so verliert es an seiner Oberfläche bis zu einer Tiefe von einigen Mikrometern praktisch alles Alkali, ohne daß äußerlich etwas zu bemerken wäre, d. h. auch diese alkalifreie Schicht bleibt „Glas“. Wird dagegen Glas der Einwirkung von feuchter Luft ausgesetzt, so wird es, selbst wenn die Reaktionsschicht interferometrisch noch kaum zu messen ist, als Glas zerstört unter Bildung von Schichten, die zwar zunächst noch durchsichtig sind, aber doch durch die Farbe dünner Blättchen anzeigen, daß eine grundlegende Veränderung eingetreten ist. Werden solche Schichten dann dicker, so lösen sie sich oft vom Glase ab, auf alle Fälle werden sie trüb, bestehen also nicht mehr aus „Glas“. (Die „Trübung“ der Glasoberfläche wurde oft als Maß für die eingetretene Zersetzung genommen.) Der Autor hat vor längerer Zeit einmal den Ablauf der beiden Reaktionen an Tafelglas [6] untersucht und möchte hier die damals veröffentlichten Bilder ins Gedächtnis zurückrufen (Bild 1). Allerdings sind

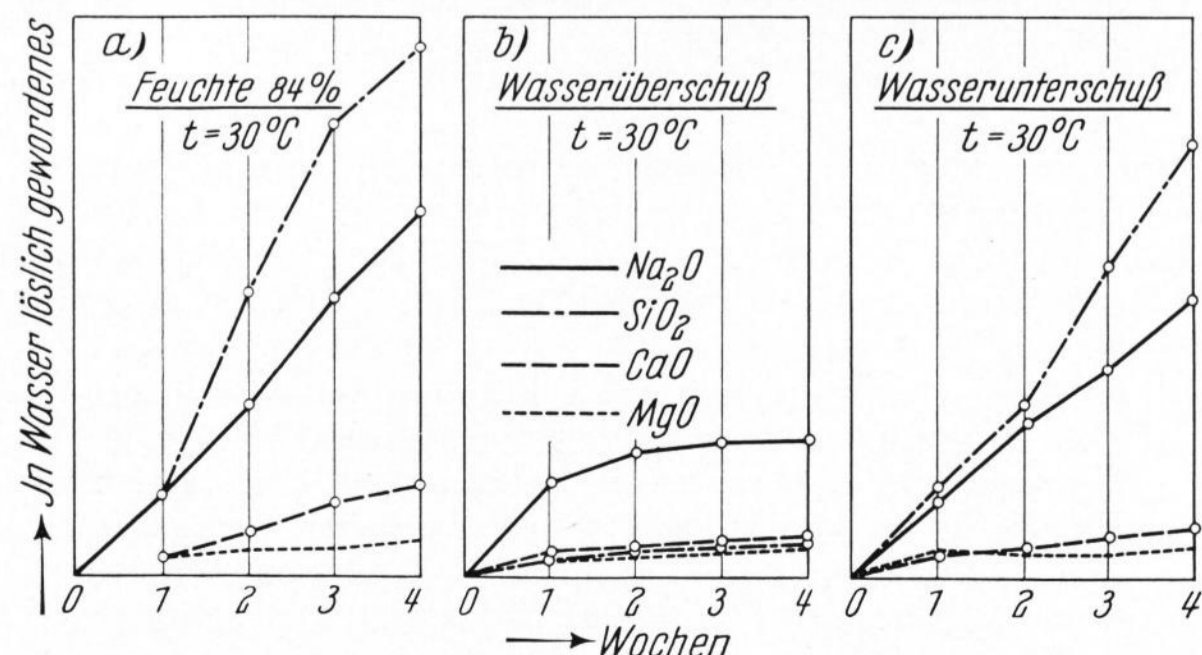


Bild 1. Zeitlicher Verlauf der Zersetzung von Tafelglas unter verschiedenen Feuchtigkeitsbedingungen.

damals nur die wasserlöslich gewordenen Stoffe untersucht und auch dargestellt worden. Die zurückbleibenden Reste konnte man höchstens abschätzen. Die wasserlöslich gewordene Kieselsäure beispielsweise folgt bei der Einwirkung von überschüssigem Wasser dem typischen Kurvenzug, wie ihn KEPPELER und THOMAS-WELZOW [8] beschrieben haben, während bei Wasserunterschluß und bei Einwirkung von Luftfeuchte ein steiler Anstieg nach der Zeit erfolgt.

Die Reaktion mit dem Wassergehalt der Luft ist wiederum ein Sonderfall innerhalb der verschiedenen Möglichkeiten von Glas, mit einem Wasserunterschluß zu reagieren. Dieser Sonderfall ist dadurch charakterisiert, daß die auf dem Glas befindlichen Zersetzungsprodukte immer so viel Wasser aus der Luft anziehen, wie sie gern haben möchten, d. h. wie dem Gleichgewicht der hydratisierten Stoffe mit dem Feuchtigkeitsgehalt der Luft entspricht.

## 2. Einflüsse auf die Reaktion zwischen Glas und Luftfeuchtigkeit

Der Ablauf der Reaktion zwischen der Luftfeuchte und der Glasoberfläche ist außerordentlich variabel, schon wenn man die Vielzahl der möglichen Glaszusammensetzungen und darüber hinaus die Veränderungen der Oberflächen in Betracht zieht, von denen jede anders reagieren wird. Aber auch bei einer einheitlichen Glaszusammensetzung sind noch große Variationen möglich, wenn man Temperatur und relative Sättigung verändert. Es war daher nicht möglich, die Skala der untersuchten Gläser, Temperaturen und Sättigungen beliebig weit auszudehnen. Vielmehr wurden hier, um einen Anfang zu machen, zunächst diejenigen bearbeitet, die dem Autor als die wichtigsten erschienen, und zwar die Serie bei 84prozentiger Feuchte und den Temperaturen von 30, 20 und 10 °C, jedesmal bei Abwesenheit von CO<sub>2</sub> und SO<sub>2</sub>, an einem Fourcault-Glas mit folgender Zusammensetzung in %: 72,2 SiO<sub>2</sub>, 1,0 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,1 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,05 TiO<sub>2</sub>, 6,5 CaO, 4,4 MgO, 15,3 Na<sub>2</sub>O, 0,4 SO<sub>3</sub> an Scheiben einfacher Dicke. Auch dies ist von Wichtigkeit.

Ehe hier etwas über die Ergebnisse der Arbeiten berichtet werden kann, müssen die grundsätzlichen Schwierigkeiten betrachtet werden, die einer exakten Untersuchung entgegenstehen: Man kann den Ablauf der Reaktion zwischen Glas und Luftfeuchte doch etwa in folgender Weise erwarten: Zunächst werden die durch die Heißformung koordinativ freistehend gewordenen Ionen der Glasoberfläche versuchen, irgendwelche Bestandteile der Luft zu adsorbieren, wobei der Wasserdampf der Luft besonders bevorzugt wird. Dabei wird das freistehende Alkali in Natriumhydroxid übergeführt und damit quasi aus dem Glasverband herausgelöst, wahrscheinlich unter gleichzeitiger Einführung einer OH-Gruppe an das SiO<sub>2</sub>. Das Alkalihydroxid ist dann innerhalb der durch Anziehen von Wasser entstehenden Lauge der eigentliche Träger des weiteren Reaktionsablaufes. Alkalihydroxid ist nun aber nicht nur in dem hier beschriebenen, sondern auch in manchem anderen Sinne höchst reaktionsfähig. Wenn man z. B. das zu untersuchende Glas beim Schneiden nur einmal anhaucht, kann Alkalihydroxid in Carbonat übergeführt werden und reagiert danach natürlich anders weiter, als wenn dieses Anhauchen nicht dagewesen wäre. Andere Beeinflussungen,

wie Tabakrauch, Säuredämpfe, Anfassen usw., sollen an dieser Stelle nicht behandelt werden, weil man diese vermeiden kann, das Anhauchen aber schwerlich ganz. Die Menge des Alkalis, das die Reaktion initiiert, ist im vorliegenden Falle sehr gering, sie beträgt 2 bis 5 mg/m<sup>2</sup> Glasoberfläche. Es ist ohne weiteres klar, wie außerordentlich leicht diese kleine Menge in einer unkontrollierten Weise beeinflußt werden kann.

Die zweite grundsätzliche Schwierigkeit ist eine nicht zu vernachlässigende Ungleichheit der verwendeten Glasoberflächen, deren Ursache bereits früher einmal behandelt worden ist [9], die aber doch immer noch Rätsel aufgibt. Um einen Eindruck zu vermitteln, wie groß die bei den hier beschriebenen Arbeiten auftretenden Schwankungen sein können, wurde von derselben Maschine in Abständen von je 3 Stunden sechs Proben genommen, bei 30 °C in einer Atmosphäre von 84prozentiger Wasserdampfsättigung über 14 Tage exponiert und danach das wasserlöslich gewordene Alkali titriert. Verbraucht wurden je einmal 75, 70, 70, 69, 69 und 66 ml n/100 Salzsäure.

Dazu kommt, daß zu jeder Serie von Versuchen, also den Reaktionsabläufen bei 10, bei 20 und bei 30 °C und den Kurzzeitversuchen bei 30 °C zwar das Glas der im Kern gleich zusammengesetzten Produktion, aber jedesmal von einer anderen Maschine genommen werden mußte, die eine andere Laufzeit und eine andere Düse hatte und bei der man zunächst nicht prüfen konnte, wie weit sich ihre Oberfläche von der der früher verwendeten unterschied.

## 3. Ergebnisse

Im folgenden werden nun die Ergebnisse der Untersuchung der Reaktionsprodukte zwischen Glasoberflächen und Luftfeuchtigkeit beschrieben. Dazu gehört, wenn man überhaupt zu einer Auswertung und Messung der genannten Reaktion kommen will, daß das auf der Glasoberfläche befindliche Wasser als solches bestimmt wird.

Leider mußte im Laufe der hier vorgelegten Arbeit jener erste Anfang, den man durch die Bezeichnung „Adsorptionsphase“ charakterisieren könnte, ausgenommen werden. Er ist zwar außerordentlich wichtig, hätte aber bei der Bearbeitung wesentlich andere Mittel erfordert.

### 3.1. Bestimmung des auf der Glasoberfläche befindlichen Wassers

Die Wasserbestimmung ist eine schwierige Operation, wenn sie genau sein soll. Die zu analysierenden Mengen an Zersetzungsprodukten lagen in der Größenordnung zwischen insgesamt 0 und 100 mg, ebenso die des zu bestimmenden Wassers. Als Genauigkeit der Bestimmung muß man wenigstens  $\pm 1$  mg Wasser fordern, weil sonst eine verwertbare Aussage nicht möglich ist. Es sei in diesem Zusammenhang daran erinnert, daß ein Tropfen Wasser etwa 30 mg schwer ist. 1 m<sup>3</sup> Zimmerluft bei 20 °C und von 50prozentiger Sättigung enthält 10 g Wasser, 1 Liter 10 mg. Man muß also mit einer Allgegenwart von Wasser rechnen, die leider nicht ohne Einfluß auf die Genauigkeit der Ergebnisse war, besonders dort, wo die Gesamtmengen klein waren. Die Wasserbestimmung wurde nach KARL FISCHER durchgeführt, und zwar nach der Dead-Stop-Methode, beschrieben von EBERIUS [10], die für die vorliegenden

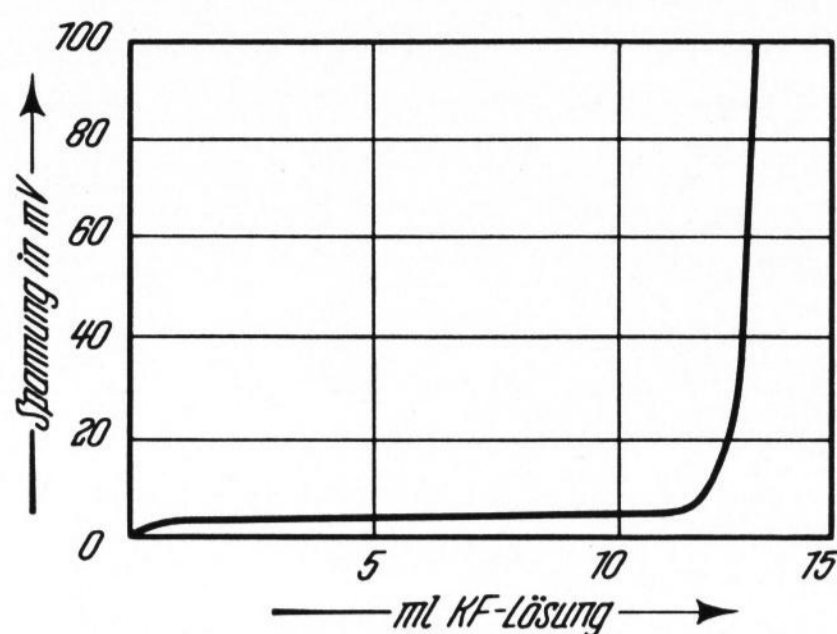


Bild 2. Dead-Stop-Kurve nach KARL FISCHER [6].

Verhältnisse etwas verändert wurde. Die Reproduzierbarkeit dieser Bestimmung allein betrug  $\pm 0,1$  mg  $\text{H}_2\text{O}$ , jedoch nur bei der Eichung mit Oxalsäure-2-hydrat. Zu diesem Zweck wurde bei jeder Titration, natürlich auch bei der Eichung, die Kurve der Instrumentenausläge aufgezeichnet und auf den nicht genau angezeigten Knickpunkt extrapoliert. Die Genauigkeit der Einzelmessung ist natürlich geringer. Dabei ist zu bemerken, daß bei Titration einer Lösung von Wasser in Methanol stets ein um etwa 2% veränderter Titer gefunden wurde als in einer Methanol-Borflußsäurelösung, ohne daß z. Z. ein Grund dafür angegeben werden könnte. Außerdem nahm der Wassergehalt von in Polyäthylenflaschen aufgehobenem Methanol, im Gegensatz zu der sonst zu beobachtenden starken Hygroskopizität, im Laufe von 1 bis 3 Tagen stets etwas ab. In Bild 2 ist eine typische Dead-Stop-Kurve einer Wasserbestimmung nach FISCHER gegeben. 1 ml K. F.-Lösung zeigt etwa 4 mg  $\text{H}_2\text{O}$  an.

Bild 3 zeigt die Apparatur, in der das Wasser bestimmt wurde. Die Scheiben wurden vor der Behandlung mit Luftfeuchte in den Silberkorb a eingesetzt, wo sie mit 1 mm Abstand standen. Man sieht kleine Abstandhalter aus Silber. Die exponierte Oberfläche betrug stets  $0,39 \text{ m}^2$ , wobei die Schnittflächen mit eingerechnet waren (die aber gegenüber der eigentlichen Scheibenoberfläche eine etwas veränderte Zusammensetzung hatten [10]). Die später gegebenen Zahlen sind auf einen Quadratmeter Glasoberfläche umgerechnet.

Nachdem die Scheiben eine bestimmte Zeit, beispielsweise 2 Wochen bei  $30^\circ \text{C}$  und 84prozentiger Sättigung, im Klimakasten im Thermostaten gestanden hatten, wurde der Silberkorb a so schnell wie möglich aus dem

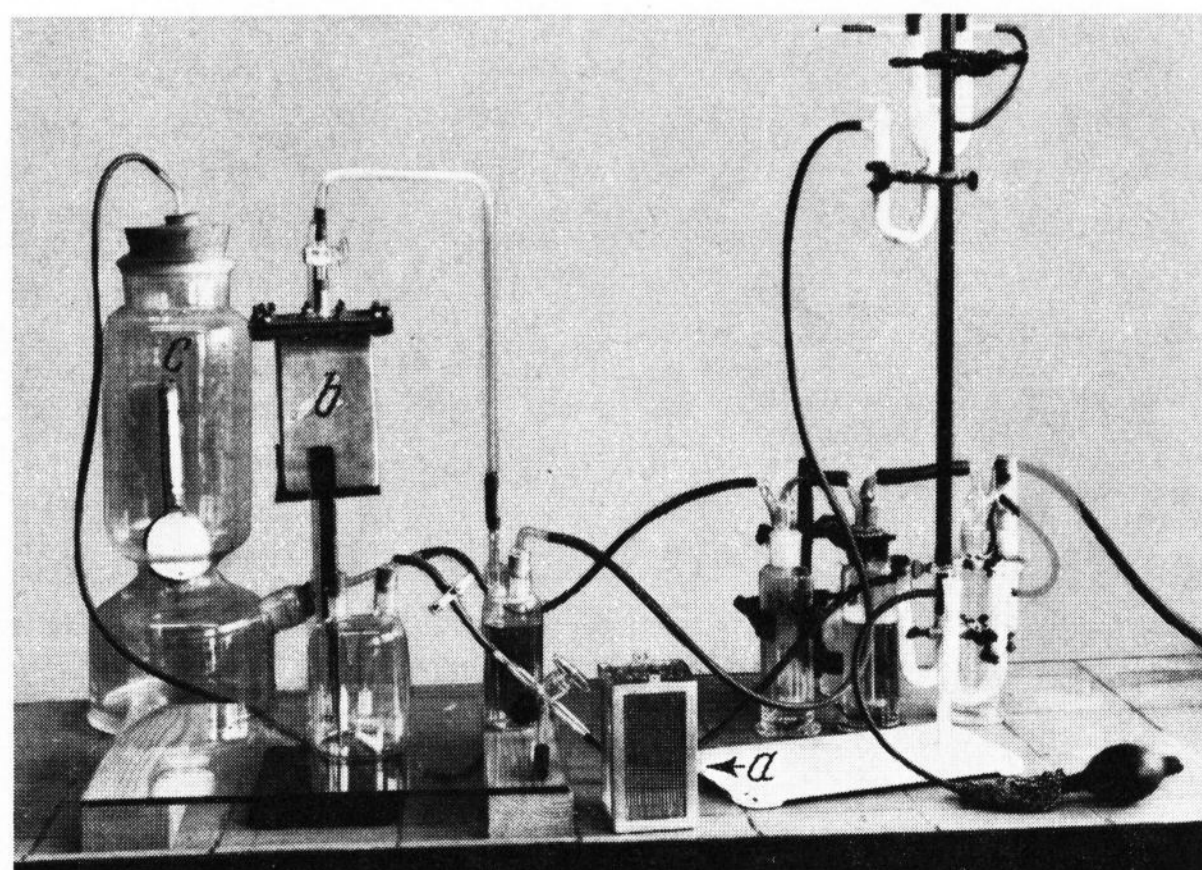
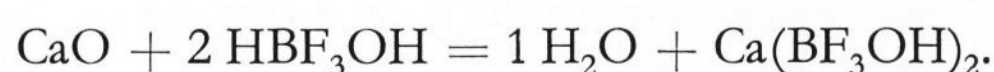


Bild 3. Apparatur zur Messung des auf den klimazersetzten Scheiben liegenden Wassers,  
a = Silberkorb, b = Silbergefäß, c = Glasturm.

Klimabehälter in das Silbergefäß b übergeführt, was etwa 10 s dauerte, und dieses sofort verschlossen. Dann wurde eine gewogene Menge von wasserfreiem Methanol oder von wasserfreier Methanol-Borflußsäure,  $\text{HBF}_3\text{OH}$ , mittels über Phosphorpentoxid getrockneter Luft in das Silbergefäß gedrückt. Die dabei nach oben entweichende Luft wurde durch wasserfreies Methanol geleitet und das darin absorbierte Wasser nach KARL FISCHER bestimmt. Dann wurde der Wassergehalt der im Silbergefäß befindlichen Luft nach der jeweiligen relativen Sättigung ausgerechnet und dieser Wert von der Bestimmung abgezogen. Der Luftinhalt des Silbergefäßes betrug 1 Liter. Die Luft enthielt also bei normaler Luftfeuchte in der Größenordnung von 10 mg Wasser. Das wäre zuviel gewesen, um es unberücksichtigt zu lassen, außerdem erhöhte natürlich die auf dem Glase befindliche Lauge sofort die Feuchtigkeit der Luft, was bei Nichtberücksichtigung ebenfalls zu Fehlern geführt hätte. Nach dem Hochdrücken wurde der Hahn oben geschlossen und eine Haube aus Glas über das Ganze gestülpt, unter die von unten  $\text{P}_2\text{O}_5$ -trockene Luft geleitet wurde, solange die Extraktion dauerte. Im Glasturm c ist ein Haarhygrometer angeordnet, um die Luftfeuchte zu kontrollieren. Es bestand nämlich nicht etwa die Gefahr, daß Wasser verloren ging, sondern daß das außerordentlich hygroskopische Methanol solches aufnahm. Nach entsprechender Extraktion wurde das Methanol mit wasserfreier Luft nach unten gedrückt und sofort nach KARL FISCHER titriert: Die nachströmende und ausgestoßene Luft ging über Phosphorpentoxid. Die Lösung lief sofort in das Titrationsgefäß. Dort wurde sie gewogen, um den zurückbleibenden Rest in Rechnung stellen zu können. Für die Wasserbestimmung wurde der zurückgebliebene Rest zugerechnet, für die Analyse der gelösten sonstigen Stoffe wurde mit wasserfreiem Methanol nachgespült.

Zu den Wasserbestimmungen ist noch folgendes zu sagen: Es wäre schön gewesen, wenn es möglich gewesen wäre, das auf der Glasoberfläche befindliche Wasser in möglichst viele genau definierte Fraktionen zu zerlegen, z. B. wenigstens einmal das an Natriumsilicat gebundene, mit Wasser in Lösung gehende Wasser und zum anderen das an die festen Hydrate gebundene, sozusagen „wasserunlösliche“ Wasser usw. zu erfassen. Das war leider nur zum Teil möglich. Als genau definierte Fraktion konnte nur das „gesamte Wasser“ bestimmt werden, indem die durch die Einwirkung der Luftfeuchte entstandene wasserhaltige Schicht mit einer Lösung von wasserfreier Borflußsäure in wasserfreiem Methanol aufgelöst wurde. Die hydratisierte Schicht löst sich leicht und rasch auf. Unzersetztes Glas wird von dieser Säure nur relativ wenig angegriffen. In 1 h lösen sich  $6,8 \text{ mg/m}^2 \text{ SiO}_2$  und  $7,0 \text{ mg Na}_2\text{O}$  auf. Es wurde immer ausprobiert, wie lange man benötigte, um die Zersetzungsschichten an den exponierten Scheiben aufzulösen und dann 10 min länger geätzt, d. h. der Fehler beträgt in der Größenordnung von  $\frac{1}{6}$  der genannten Summe. (Eine Schicht mit blauen Interferenzfarben löst sich in etwa 40 min auf.) Vom gefundenen Wert für Wasser muß man dann dasjenige Wasser abziehen, das bei der Neutralisation bzw. Auflösung der Oxide durch Borflußsäure entsteht



Dieses „Auflösungswasser“ mußte zur Sicherheit für jedes Oxid gesondert festgestellt werden: Von  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$  und

Tabelle 1. Bestimmung des Wasserlöslichen, des Wasserunlöslichen und des Methanollöslichen bei einer Temperatur von 30 °C in mg/m<sup>2</sup> und 84prozentiger Wasserdampfsättigung

Zeit in Tagen	Art	SiO <sub>2</sub>	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O
0	wasserlöslich	1,1	n. b.	1,34	0,69	5,34	—
	unlöslich	2,0	n. b.	2,1	1,03	4,02	—
	gesamt	3,9	n. b.	1,8	1,64	7,36	24,40
	methanollöslich	—	—	—	—	—	0
1	wasserlöslich	8,8	n. b.	2,6	1,67	10,50	—
	unlöslich	4,5	n. b.	2,2	1,47	4,83	10,0
	gesamt	13,6	n. b.	4,8	3,27	14,68	40,3
	methanollöslich	—	—	—	—	—	—
3	wasserlöslich	9,3	n. b.	3,9	2,7	12,1	—
	unlöslich	8,5	n. b.	3,1	2,6	4,8	26,3
	gesamt	20,4	n. b.	6,0	4,3	15,9	66,2
	methanollöslich	—	—	—	—	—	12,3
5	wasserlöslich	14,6	n. b.	7,7	4,1	23,5	—
	unlöslich	11,0	n. b.	6,2	3,6	11,2	36,5
	gesamt	45,9	n. b.	12,5	8,3	32,0	73,0
	methanollöslich	—	—	—	—	—	20,0
7	wasserlöslich	42,1	n. b.	4,2	2,9	14,5	—
	unlöslich	16,6	2,20	4,2	2,9	7,0	40,0
	gesamt	57,8	2,50	10,0	4,7	20,8	64,0
	methanollöslich	—	—	—	—	—	34,4
14	wasserlöslich	75,9	n. b.	7,2	3,3	22,9	—
	unlöslich	33,3	2,30	4,4	3,8	10,4	40,0
	gesamt	108,2	3,10	12,9	8,2	29,4	141,0
	methanollöslich	—	—	—	—	—	34,4
21	wasserlöslich	103,5	n. b.	9,1	5,2	28,6	—
	unlöslich	64,6	2,60	6,2	5,2	11,4	73,8
	gesamt	153,3	2,70	16,2	12,1	39,6	160,0
	methanollöslich	—	—	—	—	—	23,7
28	wasserlöslich	107,7	n. b.	10,2	6,5	34,3	—
	unlöslich	61,6	2,65	9,2	6,0	11,7	99,3
	gesamt	172,5	3,00	19,4	12,2	42,3	186,0
	methanollöslich	—	—	—	—	—	75,0

Na<sub>2</sub>O wurde praktisch 1 Mol H<sub>2</sub>O/Mol in Freiheit gesetzt. Bei der Bestimmung des „Reaktionswassers“ aus der Auflösung von SiO<sub>2</sub> in HBF<sub>3</sub>OH ergab sich ein eigenartiger „Gang“. Die Eichung wurde so vorgenommen, daß Kieselsäurehydrat eines bestimmten Wassergehaltes in großem Überschuß von Methanol-Borflußsäure aufge-

löst wurde (24 h). Dann wurde das entstandene Wasser titriert. Dabei ergaben sehr kleine SiO<sub>2</sub>-Einwaagen (≈ 1 mg) fast 3 Mol H<sub>2</sub>O/Mol SiO<sub>2</sub>, Mengen um 50 bis 100 mg dagegen wenig mehr als 1 Mol. Die Abnahme von 3 auf 1 Mol ergab eine etwa gleichmäßig verlaufende Kurve. Rechnete man aber aus, wieviel mg über ein Molekülverhältnis 1:1 gefunden worden war, so erhielt man eine Zickzacklinie, die keinen Gang mehr erkennen ließ und zwischen 0,5 und 1 mg schwankte. Es scheint also durch irgendeinen Einfluß ein kleiner Plusfehler aufgetreten zu sein, der, umgerechnet auf Mol pro Mol SiO<sub>2</sub>, bei kleinen Einwaagen natürlich ungleich viel mehr ausmacht als bei großen.

### 3.2. Trennung von wasserlöslichen und wasserunlöslichen Zersetzungsprodukten

Will man wasserlösliche und wasserunlösliche Zersetzungsprodukte voneinander trennen, so muß man mit Wasser extrahieren. Dabei gehen Natriumsilicate in Lösung, auch etwas Kalk und Magnesium wird aufgelöst. Man weiß aber nicht, ob bei dieser Prozedur die wasserunlöslichen Zersetzungsprodukte in ihrem Wassergehalt verändert werden. Was als „wasserlöslich“ und „wasserunlöslich“ betrachtet werden soll, kann zunächst nicht anders als sozusagen nach einer Konvention definiert werden. Denn man kann leicht einsehen, daß mit einer genügend großen Menge Wasser schließlich alles Zersetzte in Lösung gebracht werden könnte. Es wurde deshalb — wie schon früher [9] — dreimal je 10 min mit Wasser extrahiert und dazwischen dieses Wasser zweimal neutralisiert. Alkali geht danach praktisch nicht mehr in Lösung, und darauf kommt es vor allem an.

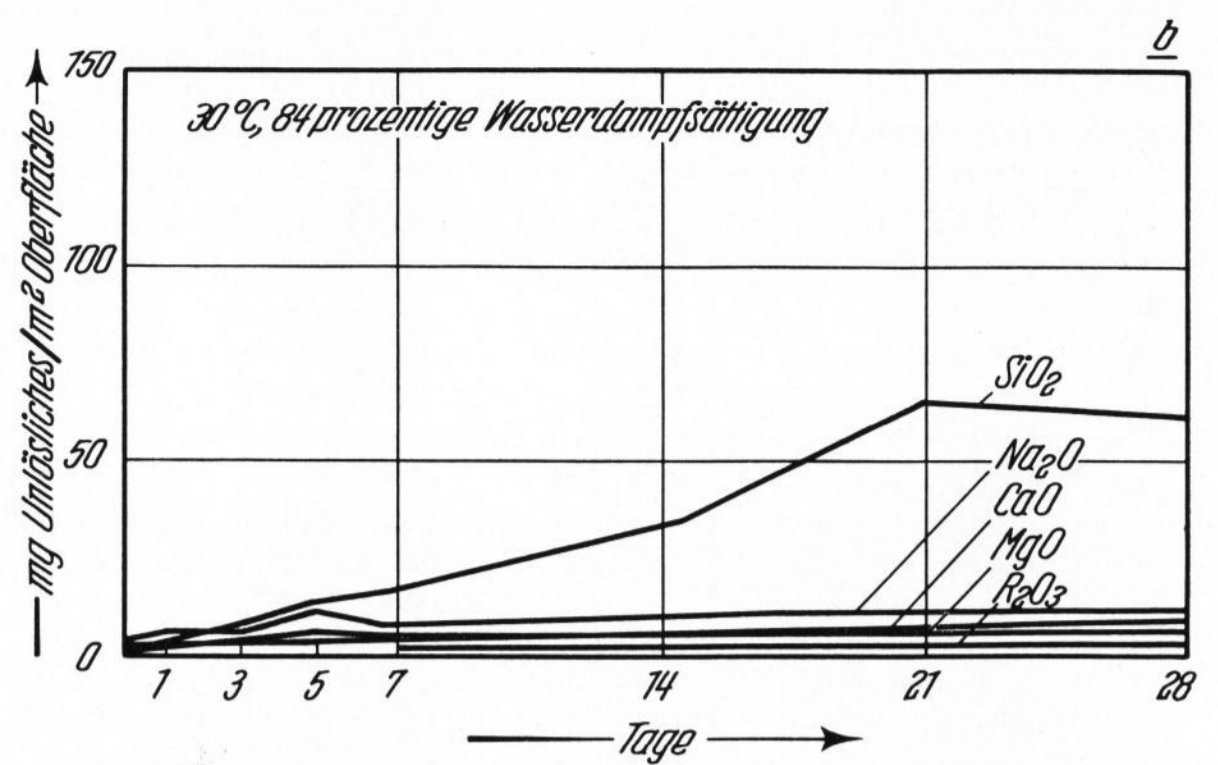
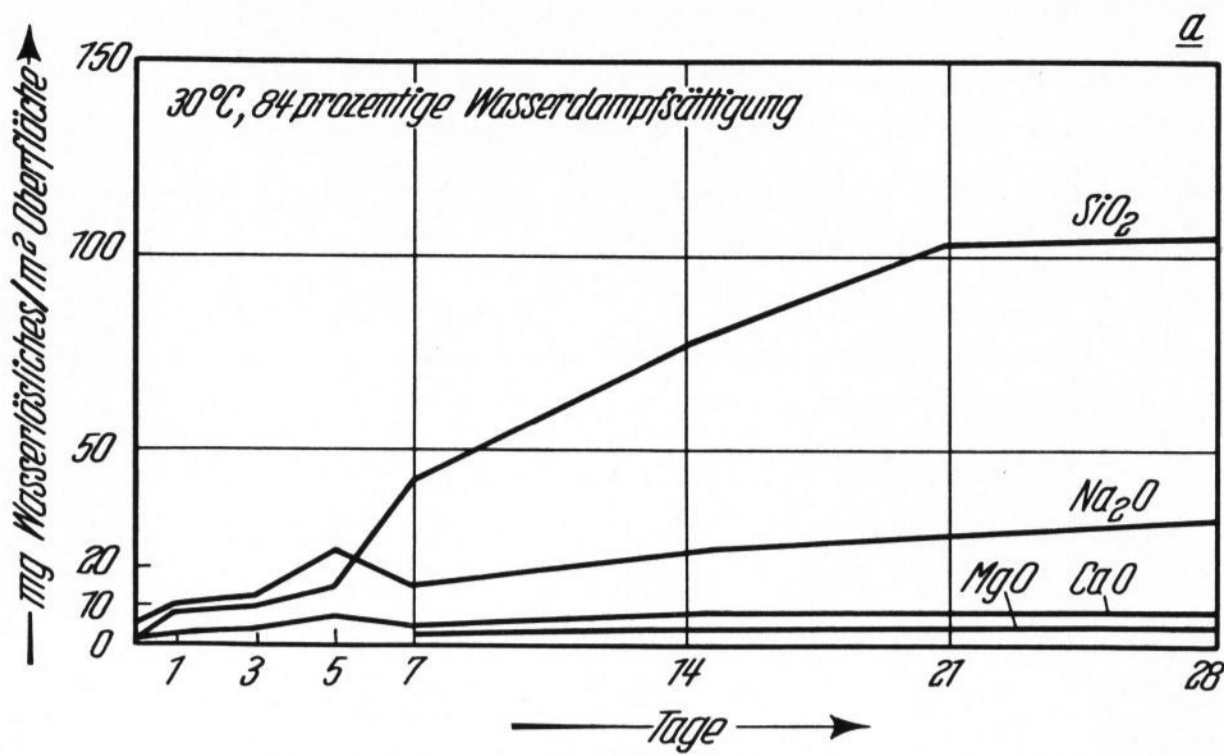
Bei der Bestimmung des „wasserunlöslichen“ Wassers wurde nicht ganz willkürlich angenommen, daß der Gehalt der Hydrate an Wasser bei Trocknung über Blaugel, d. h. bei 8- bis 10prozentiger Wasserdampfsättigung gerade „normal“ sei. Er verhält sich dann zum wasserlöslichen Alkali molar wie 10:1. Auf diese Weise wurde eine zweite Wasserfraktion bestimmt, natürlich ebenfalls durch Auflösen in methanolischer Lösung von HBF<sub>3</sub>OH. Die dritte Wasserfraktion wurde durch Extraktion der exponierten Scheiben mit wasserfreiem Methanol ohne

Tabelle 2. Bestimmung des Wasserlöslichen, des Wasserunlöslichen und des Methanollöslichen bei einer Temperatur von 20 °C in mg/m<sup>2</sup> und 84prozentiger Wasserdampfsättigung

Zeit in Tagen	Art	SiO <sub>2</sub>	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O
7	wasserlöslich	16,8	n. b.	3,9	1,5	11,0	—
	unlöslich	4,5	2,4	2,4	1,9	4,3	13,9
	gesamt	18,4	3,4	6,3	3,6	14,2	29,3
	methanollöslich	—	—	—	—	—	8,2
14	wasserlöslich	19,5	n. b.	4,7	1,9	12,8	—
	unlöslich	11,7	2,2	3,0	2,3	4,7	37,5
	gesamt	31,4	3,2	7,3	4,3	16,3	44,7
	methanollöslich	—	—	—	—	—	36,5
21	wasserlöslich	25,8	n. b.	7,1	2,2	17,2	—
	unlöslich	15,8	2,39	3,2	2,2	5,5	37,5
	gesamt	38,9	2,83	11,0	5,0	20,8	70,1
	methanollöslich	—	—	—	—	—	23,0
28	wasserlöslich	37,1	n. b.	10,6	3,7	23,0	—
	unlöslich	17,7	2,3	3,8	2,4	5,8	38,5
	gesamt	55,2	3,0	14,6	6,9	28,9	148,0
	methanollöslich	—	—	—	—	—	43,6

Tabelle 3. Bestimmung des Wasserlöslichen, des Wasserunlöslichen und des Methanollöslichen bei einer Temperatur von 10 °C in mg/m<sup>2</sup> und 84prozentiger Wasserdampfsättigung

Zeit in Tagen	Art	SiO <sub>2</sub>	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O
7	wasserlöslich	7,1	n. b.	1,5	1,1	7,0	—
	unlöslich	4,1	3,1	2,6	1,5	3,4	25,2
	gesamt	9,1	2,2	3,9	2,6	10,3	41,6
	methanollöslich	—	—	—	—	—	17,4
14	wasserlöslich	7,9	n. b.	1,5	1,1	7,0	—
	unlöslich	3,1	2,3	2,6	1,5	3,4	28,3
	gesamt	12,5	2,9	3,9	2,6	10,3	40,3
	methanollöslich	—	—	—	—	—	14,4
21	wasserlöslich	12,1	n. b.	3,2	1,9	10,9	—
	unlöslich	4,4	2,3	2,5	1,9	5,4	23,1
	gesamt	14,1	3,0	5,4	3,5	13,9	46,0
	methanollöslich	—	—	—	—	—	8,0
28	wasserlöslich	14,0	n. b.	3,5	2,1	16,1	—
	unlöslich	3,6	2,2	2,5	2,2	6,2	28,3
	gesamt	14,4	2,9	6,3	4,0	20,8	25,7
	methanollöslich	—	—	—	—	—	15,4



Bilder 4a und b. Zeitlicher Verlauf der Zersetzung von Tafelglas in Luft bei einer Temperatur von 30 °C und bei 84prozentiger Wasserdampfsättigung, a) das Wasserlösliche, b) das Wasserunlösliche.

Borflußsäure erhalten. Bei dieser Extraktion muß man sich vorher vergewissern, wie weit das in den verschiedenen Hydraten gebundene Wasser von Methanol aufgenommen wird. Bei 84prozentiger Feuchte und einer Temperatur von 30 °C zerflossene Lösungen der Silicate  $2\text{NaO}:1\text{SiO}_2$  werden zu 93%, solche von  $1\text{Na}_2\text{O}:1\text{SiO}_2$  zu 87%, solche von  $1\text{Na}_2\text{O}:1,5\text{SiO}_2$  zu 75% entwässert. Im Durchschnitt kann man also sagen, daß die durch Zersetzung mit Luftfeuchte hervorgerufenen wasserlöslichen Hydratschichten zu etwa 80% durch wasserfreies Methanol entwässert werden, aber die „wasserunlöslichen“ Zersetzungsschichten geben ihr Wasser an extrahierendes Methanol nur zu 40 bis 50% ab. Das zuletztgenannte konnte allerdings erst nach Trocknung über Blaugel bestimmt werden.

In den Tabellen 1 bis 3 folgen jetzt die so gewonnenen Werte in mg/1 m<sup>2</sup>, wobei die Werte für Wasser das Neutralisationswasser, den Blindwert und das HO des NaOH einschließen. Die Werte sind eingeteilt in „Wasserlösliches“, in „Wasserunlösliche“, in „durch  $\text{HBF}_3\text{OH}$  Ablösbares“ = „Gesamt“, und in „methanollösliches Wasser“. Bei den Tabellen 2 und 3 konnten die Zahlen für 1, 3 und 5 Tage nicht ermittelt werden.

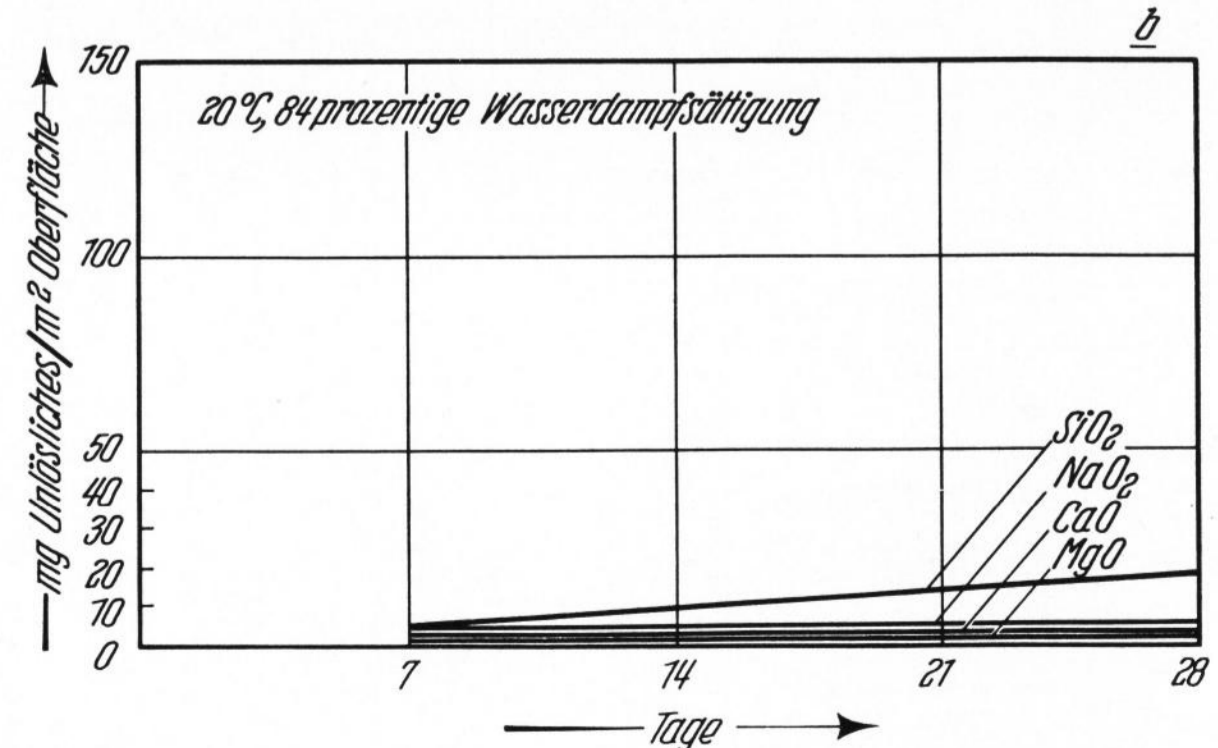
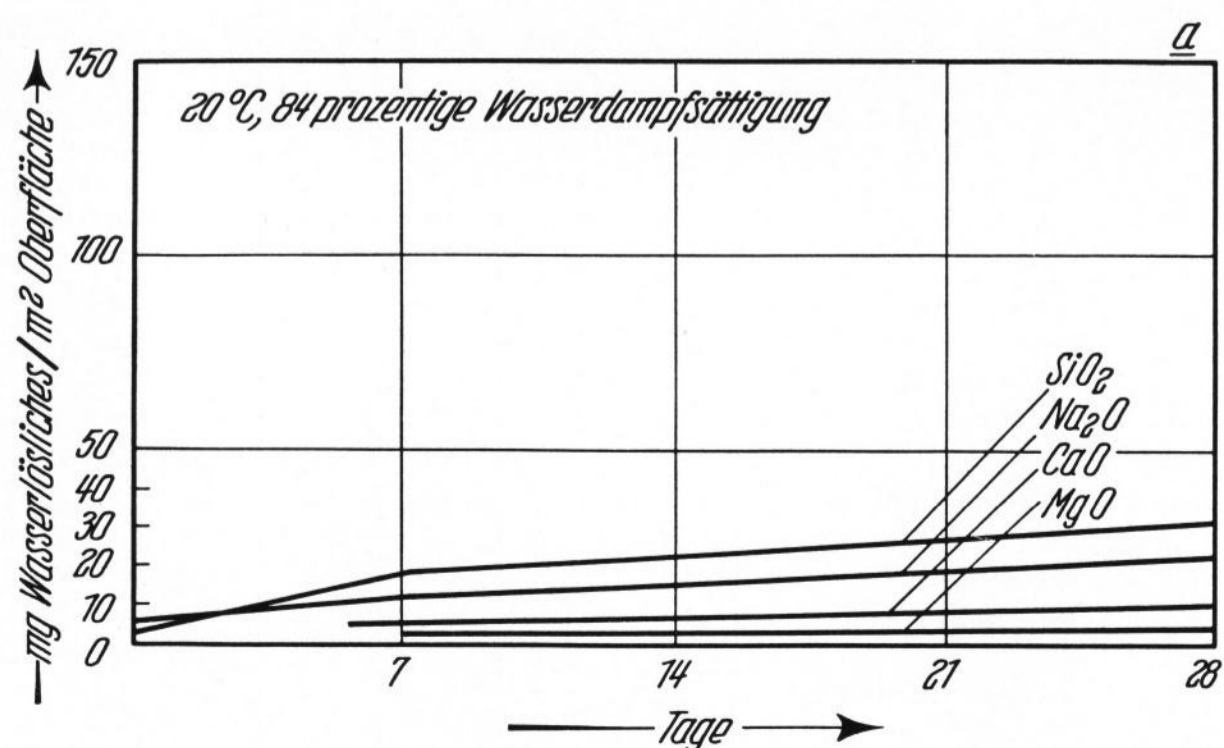
Wenn man aus der Fraktion „Gesamt“ errechnet, wie denn ein solches Glas zusammengesetzt wäre, so erhält man ein Glas mit gegenüber dem „Soll“ erniedrigtem  $\text{SiO}_2$ - und erhöhtem  $\text{Na}_2\text{O}$ -Gehalt. Wenn man aber diejenige Menge an Oxiden, die ohne Klimabehandlung abgelöst wurden, als eine Art Blindwert ansieht und abzieht, erhält man (aus den Werten bei 30 °C, 84% Feuchte, 28 Tage) ein Glas, das eine Kleinigkeit zu wenig  $\text{SiO}_2$

und  $\text{Na}_2\text{O}$ , etwas zuviel  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  und  $\text{R}_2\text{O}_3$  enthält, aber doch der Theorie sehr nahekommt ( $71,5\text{SiO}_2/1,35\text{R}_2\text{O}_3/7,8\text{CaO}/4,8\text{MgO}/14,9\text{Na}_2\text{O}$ ).

Aus den vorliegenden Werten läßt sich ersehen, daß die Übereinstimmung oft nicht besonders gut ist. Daran ist insbesondere die wechselnde Bereitschaft der Oberflächen schuld, mit dem Wasserdampf zu reagieren, aber auch anderes. Die genannte Wechselhaftigkeit zeigt sich besonders in Bild 4a, in dem die „wasserlöslichen“ Stoffe bei einer Temperatur von 30 °C grafisch dargestellt sind.

Die Ergebnisse der Reaktionen bei 30 °C und 20 °C sind in den Bildern 4a und b sowie 5a und b dargestellt. Es lohnte sich nicht, auch die bei 10 °C erhaltenen Ergebnisse aufzuzeichnen, weil schon bei 20 °C nicht mehr viel aus einem Diagramm zu entnehmen ist.

Es sei auf die Tatsache aufmerksam gemacht, daß bei einer Exponierung bei 30 °C der Wert für wasserlösliches Alkali nach 5 Tagen höher liegt als nach 7 Tagen und daß das Verhältnis von wasserlöslichem  $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$  zwischen dem fünften und siebenten Tag sich sehr stark ändert (siehe unten). In dieser auffallenden Tatsache spiegelt sich am besten die oben erwähnte Eigenschaft der gezogenen Tafelglasoberflächen, bei verschiedenem Alter der Düse und Hochfahrt verschieden mit Luftfeuchte zu reagieren. Diese beiden Versuche wurden mit Gläsern der gleichen Wanne, aber verschieden alter Düse und anderer Hochfahrt angesetzt. Analysenfehler scheiden aus, da die mitgeteilten Zahlen Mittelwerte aus je fünf Einzelbestimmungen waren. Die beiden Versuche wurden deshalb wiederholt mit dem



Bilder 5a und b. Zeitlicher Verlauf der Zersetzung von Tafelglas in Luft bei einer Temperatur von 20 °C und 84prozentiger Wasserdampfsättigung, a) das Wasserlösliche, b) das Wasserunlösliche.

Glas derselben Maschine. Nach 5 Tagen wurde dasselbe gefunden wie beim ersten Mal, der Wert nach 7 Tagen setzte die Linie vom 3. zum 5. Tag fort.

### 3.3. Auswertung

Aus den Werten der Tabellen 1 und 2 läßt sich nun folgende Rechnung anstellen: Vom gesamten Wasser wird zunächst das Neutralisationswasser abgezogen, berechnet nach dem Gehalt der „gesamten“ Oxide umgerechnet nach Molen (siehe oben). Dann wird dasjenige Wasser abgezogen, das bei der Behandlung mit Borflußsäure sofort nach dem Zerschneiden (ohne Klimabehandlung) erhalten wurde, der Blindwert. Dann wird das Wasser, das an wasserlösliches Alkalioxid gebunden war, noch einmal abgezogen, weil dieses jetzt als Hydroxid vorliegt. Aus dem verbleibenden Rest an Wasser wird errechnet, wie hoch die Konzentrationen des NaOH in der auf der Glasoberfläche liegenden Lauge ist. Dabei ist natürlich zu berücksichtigen, daß es sich tatsächlich gar nicht um eine reine Natronlauge handelte, sondern um eine Natriumsilicatlösung. Aber deren aktiver Teil dürfte das NaOH sein. Bei dieser Rechnung ist ein wenig problematisch, ob man den Betrag für das an einer frischen Scheibe gemessene Wasser abziehen darf oder nicht und, wenn ja, ob ganz oder nur teilweise. Es gibt kein Argument dafür, und man muß diese Unsicherheit in Kauf nehmen. Der so etwa entstehende Fehler ist aber nicht so erheblich, daß die Ergebnisse als „verfälscht“ anzusehen sind. Es wurde für einen Fall einmal mit, einmal ohne diesen Abzug gerechnet und praktisch das gleiche Resultat erhalten. Auf der Glasoberfläche liegt nach entsprechender Rechnung bei einer Exposition bei 30 °C und 84prozentiger Luftfeuchte nach 24 h bereits eine 30,5prozentige Natronlauge, nach 3 Tagen eine 20prozentige, nach 5 Tagen eine 45prozentige, nach 7 Tagen eine 42prozentige, nach 14 Tagen eine 23,5prozentige, nach 21 Tagen eine 35,6prozentige und nach 28 Tagen eine 32,2prozentige, im Durchschnitt eine 33,2prozentige Natronlauge. Rechnet man die nach 28 Tagen auf die andere Weise aus, so ergibt sich eine 31,5prozentige Natronlauge. Wenn man Natriumhydroxid in feuchter Atmosphäre wie hier zerfließen läßt, erhält man ebenfalls eine 30prozentige Natronlauge.

Bei der Behandlung bei 20 °C und 84prozentiger Luftfeuchte erhält man im Prinzip ähnliche Werte, nach 21 Tagen eine 45prozentige Natronlauge, nach 28 Tagen eine 26,4prozentige. Die Ergebnisse bei kürzeren oder gar tiefer temperierten Einwirkungen auszurechnen, schien wenig sinnvoll, weil dort die Wirkung der verschiedenen unerwünschten Einflüsse noch viel stärker ins Gewicht gefallen wäre.

Man kann nun noch ausrechnen, wie hoch molar der Wassergehalt der unlöslichen Rückstände ist, kommt aber dabei nur auf Mittelwerte, da es nicht möglich ist, die Einzeloxide einzeln zu erfassen.

Bei einer Behandlung des Glases mit 84% wasserdampfgesättigter Luft haben die wasserunlöslichen Rückstände im Durchschnitt ein Verhältnis  $AO:H_2O$  nach 28 Tagen = 3,5, nach 21 Tagen = 2,7, nach 14 Tagen = 2,77, nach 7 Tagen = 3,98, nach 5 Tagen = 3,6, bei einer Behandlung bei 20 °C nach 28 Tagen = 2,9, nach 14 Tagen = 10. Bei kleinen Mengen der bestimmten Stoffe spielen die Schwankungen eine zu große Rolle, so daß eine weitere Berechnung sinnlos erschien. Man muß bei diesen Zahlen aber berücksichtigen, daß vorher eine fast willkürliche Trocknung erfolgt war.

Interessant ist noch das molare Verhältnis von wasserlöslichem  $Na_2O$  zu wasserlöslichem  $SiO_2$ . Aus diesem kann man ersehen, ob die Vorstellung, daß es die Natronlauge ist, die die Zersetzung initiiert, richtig ist: Bei einer Temperatur von 30 °C und 84prozentiger Wasserdampfsättigung ist das Molverhältnis von  $SiO_2$  zu  $Na_2O$  im Wasserlöslichen vor der Behandlung 0,21, nach 1 Tag 0,86, nach 3 Tagen 1,03, nach 5 Tagen 0,644, nach 7 Tagen 3,00, nach 28 Tagen 3,25. Damit sind, wenn man von dem einen aus der Reihe fallenden Wert (5 Tage) absieht, die früheren Beobachtungen bestätigt, ja der  $SiO_2$ -Anteil im Wasserlöslichen ist sogar höher als früher gefunden (bei anderer Glaszusammensetzung) [6].

Obwohl die Konzentration der Natriumsilicatlaugen bei 20 und 30 °C praktisch gleich gefunden wurden, muß doch ein grundlegender Unterschied bestanden haben, denn der Angriff ist bei 20 °C um vieles geringer. Daran könnte ein großer Temperaturkoeffizient der Angreifbarkeit schuld sein. Das wurde mit 30prozentiger Natronlauge geprüft und bestätigt. Der Angriff einer 30prozentigen überschüssigen Natronlauge wurde bei 30 °C dreimal so hoch gefunden wie bei 20 °C. Es spricht jedoch vieles dafür, daß bei 20 °C (und erst recht bei tieferen Temperaturen) etwas aus der auf der Glasoberfläche liegenden Lauge auskristallisiert (wahrscheinlich Natriummetasilicathydrat). Solche mit Wasser in Lösung gehenden Kristalle werden bei der hier angewandten Messung der „Konzentration“ mitgemessen, weil das Flüssige vom Festen nicht getrennt werden kann. Ihr Natriumoxid nimmt aber am chemischen Angriff auf das Glas nicht teil.

Es wurden noch die Dicken der Schichten gemessen, die bei der Ätzung mit Methanol-Borflußsäure von den bei 30 bzw. 20 °C und 84prozentiger Luftfeuchte exponierten Gläsern abgetragen wurden. Die Scheiben waren vor der Messung nicht mit Wasser extrahiert worden. Nach einer Behandlung bei 30 °C und 84% relativer Luftfeuchte über 28 Tage ergab sich eine Ätztiefe bzw. Dicke der zersetzten Schicht von einer halben Interferenzstreifenbreite = 0,137  $\mu m$ , nach 21 Tagen war die Ätztiefe = 0,11  $\mu m$ , nach 14 Tagen = 0,08  $\mu m$ , nach 8 Tagen = 0,04  $\mu m$ . Nach einer Behandlung bei 20 °C war eine solche Messung nur nach 28 Tagen möglich, sie betrug dann 0,03  $\mu m$ .

Als ein erstaunliches Phänomen ist die Tatsache zu werten, daß in dem in Wasser unlöslichen Teilen immer ein merklicher Anteil an Alkali enthalten ist, der bei allen Temperaturen und Behandlungszeiten zwischen 33 und 25% vom gesamten Alkali ausmacht. Auf Grund der vorliegenden Untersuchungsergebnisse kann nicht gesagt werden, ob es sich um Teile handelt, die gewissermaßen nur äußerlich zersetzt, im Inneren aber noch aus Glas bestehen, oder ob das Alkali nur aus den Hydraten, die ja wohl gelartig angenommen werden müssen, infolge schlechter Diffusion nicht mit ausgelaugt worden ist.

### 4. Zusammenfassung

Die Reaktion von Tafelglas mit Luftfeuchtigkeit beginnt damit, daß das durch den Formungsvorgang koordinativ freistehend gewordene Natriumoxid aus der Luft Wasser anzieht, eine Natronlauge bildet, die allmählich, wahrscheinlich Molekül für Molekül, die Kieselsäure aus dem Glasnetzwerk herausbricht, wodurch neues Natriumoxid freistehend wird, das wiederum neues Wasser aus der Luft herausholt und so fort, wobei die nach Bildung der Natriumsilicate verbleibenden hydratisierten Reste wahrscheinlich allmählich die

Diffusion des Wasserdampfes erschweren, bis sich die gebildeten Schichten vom Glase ablösen und den Weg für die Luftfeuchte wieder frei machen. Die entstehende Lösung von Natriumsilicaten in Wasser hat, als Natronlauge berechnet, einen zwischen 25 und 40% liegenden Gehalt an NaOH.

Die in dieser Lauge gelöste Kieselsäure pro Mol Alkali steigt mit der Dauer der Zersetzung von 0,2 Mol SiO<sub>2</sub> bis auf 3,75. Die Gesamtwassermengen, die auf den Scheiben bei 30 °C und 84% Wasserdampfsättigung der Luft niedergeschlagen werden, steigen von 29 mg/m<sup>2</sup> nach 1 Tag auf 186 minus 75,5 Neutralisationswasser =

110,5 mg/m<sup>2</sup> nach 28 Tagen. Bei 20 °C steigen die Wassermengen bis auf 40 mg/m<sup>2</sup>. Die Messungen leiden unter z. T. sehr verschieden stark ausgebildeten Glasoberflächen und einer unkontrollierbaren nachträglichen Beeinflussung.

Der Autor ist Herrn Dr. E. G. WINTER, Weiden, zu besonderem Dank verpflichtet für die Ausarbeitung einer Methode zur Bestimmung der Kieselsäure in Gegenwart von Borflußsäure. Ohne diese hätte die vorliegende Arbeit nicht durchgeführt werden können. Seinen beiden treuen Mitarbeitern, Herrn KOEGELER und besonders Herrn DÖRRLAMM, kann hier nur ein bescheidener Teil des Dankes abgestattet werden.

### 5. Literatur

- [1] MYLIUS, F.: Thüringer Glas. Glastechn. Ber. **1** (1923/24) S. 33–43.
- [2] KILIAN, G.: Verpacken und Lagern von Tafelglas. Fachausschußbericht Nr. 28. Frankfurt (Main): Deutsche Glastechnische Gesellschaft 1934.
- [3] WESSEL, H.: Zur Frage der Verwitterung und Verwitterungsprüfung von optischen und technischen Gläsern. Silikatechn. **14** (1963) S. 112–119. [Ref. Glastechn. Ber. **37** (1964) S. 388.]
- [4] HOLLAND, L.: Surface chemistry and corrosion of glass. Glass Ind. **44** (1963) S. 191–195, 268–272, 295–297, 331, 334–338, 352–354, 386–387, 390–394, 410 bis 412, 447–450, 465–466. [Ref. Glastechn. Ber. **38** (1965) S. 335.]  
HOLLAND, L.: The properties of glass surfaces. London: Chapman & Hall 1964. [Ref. Glastechn. Ber. **39** (1966) S. 436.]
- [5] OBERLIES, F.: Elektronenoptische Untersuchungen an verwitterten Glasoberflächen. Glastechn. Ber. **29** (1956) S. 109–120.
- [6] SCHUMACHER, L. und SCHWIETE, H.-E.: Beitrag zum Laugenangriff auf feuerpolierte Glasoberflächen. Glastechn. Ber. **33** (1960) S. 1–7.
- [7] SENDT, A.: Ionenaustausch und Diffusionsvorgänge im Glas. In: Advances in Glass Technology. New York: Plenum Press 1962. S. 307–332. [Ref. Glastechn. Ber. **36** (1963) S. 134.]
- [8] KEPPELER, G. und THOMAS-WELZOW, M.: Die Zeitabhängigkeit des Wasserangriffs auf Glas. Glastechn. Ber. **11** (1933) S. 205–208.
- [9] LÖFFLER, J.: Prüfung von Tafelglas auf Klimaempfindlichkeit. Glastechn. Ber. **29** (1956) S. 131–137.
- [10] EBERIUS, E.: Wasserbestimmung mit Karl-Fischer-Lösung. Weinheim: Verl. Chemie 1954.  
Siehe auch: FOULK, C. W. und BAWDEN, A. T. A new type of endpoint in electrometric titration and its application to iodometry. J. Amer. chem. Soc. **48** (1926) S. 2046–2051.
- [11] LÖFFLER, J.: Die Verarmung der Glasoberfläche an Alkali bei der Heißformung. Glastechn. Ber. **30** (1957) S. 88–94.
- [12] MOREY, G. W.: Die Korrosion der Glasoberfläche. Sprechsaal **59** (1926) S. 216–217. [Ref. Glastechn. Ber. **4** (1926/27) S. 228.]
- [13] DIMBLEBY, V. und TURNER, W. E. S.: Some experiments on the effects of humidity on the weathering of bottle glass. J. Soc. Glass Technol. **23** (1939) S. 242–252. [Ref. Glastechn. Ber. **18** (1940) S. 367.]
- [14] OWENS, J. S. und EMANUEL, E. C.: Effect of storage conditions on weathering commercial glass containers. J. Amer. ceram. Soc. **25** (1942) S. 359–371. [Ref. Glastechn. Ber. **22** (1948/49) S. 234.]
- [15] THOMPSON, G. H.: The assessment of an electrical method for comparing the durability of soda lime silica glasses. Glass Rev. **23** (1949) S. 65–70. [Ref. Glastechn. Ber. **26** (1953) S. 247.]
- [16] STOCKDALE, G. F. und TOOLEY, F. V.: Effect of humid conditions on glass surfaces studied by photographic and transmission techniques. J. Amer. ceram. Soc. **33** (1950) S. 11–16. [Ref. Glastechn. Ber. **23** (1950) S. 356.]
- [17] O. Verf.: Controlled humidity steps up production of army gun sights. Glass Ind. **24** (1943) S. 116. [Ref. Glastechn. Ber. **23** (1950) S. 27.]
- [18] SIMPSON, H. E.: Some tests of surface durability of bottle glass. Glass Ind. **31** (1950) S. 567–568. [Ref. Glastechn. Ber. **24** (1951) S. 103.]
- [19] WEYL, W. A.: The significance of the co-ordination requirements of the cations in the constitution of glass. III. The chemical durability of glasses. J. Soc. Glass Technol. **35** (1951) S. 462–468. [Ref. Glastechn. Ber. **27** (1954) S. 294.]
- [20] SIMPSON, H. E.: Method of measuring surface durability of glass. Amer. ceram. Soc. Bull. **30** (1951) S. 41–45. [Ref. Glastechn. Ber. **27** (1954) S. 54.]
- [21] MOWREY, F. W.: Deterioration of the surface of sheet glass. Amer. ceram. Soc. Bull. **31** (1952) S. 13–15. [Ref. Glastechn. Ber. **25** (1952) S. 189.]
- [22] SIMPSON, H. E.: Surface durability of optical glass. J. Soc. Glass Technol. **37** (1953) S. 249–255 T. [Ref. Glastechn. Ber. **27** (1954) S. 435.]
- [23] FURUUCHI, S. und UNO, T.: Influence of the silicate ion in alkali solution upon attack of sheet glass. Rep. Res. Lab. Asahi Glass Jap. **3** (1953) S. 1–8. [Ref. Glastechn. Ber. **37** (1964) S. 484.]
- [24] SIMPSON, H. E.: Some factors affecting the testing of surface durability of flat glass. J. Amer. ceram. Soc. **36** (1953) S. 143–146. [Ref. Glastechn. Ber. **27** (1954) S. 435.]
- [25] LÖFFLER, J.: Prüfung von Glas, insbesondere Tafelglas auf seine Resistenz gegen Wasser. (Fachausschußvortrag.) [Ref. Glastechn. Ber. **27** (1954) S. 354.]
- [26] SIMPSON, H. E.: Comparison of the surface durabilities of some commercial bottle glasses. Glass Ind. **36** (1955) S. 515–519, 534, 536, 540. [Ref. Glastechn. Ber. **30** (1957) S. 240.]
- [27] SIMPSON, H. E.: Adaption of a replica technique to measurement of surface durability of glass. J. Amer. ceram. Soc. **38** (1955) S. 81–85. [Ref. Glastechn. Ber. **28** (1955) S. 444.]
- [28] SIMPSON, H. E.: Study of surface structure of glass as related to its durability. J. Amer. ceram. Soc. **41** (1958) S. 43–49. [Ref. Glastechn. Ber. **32** (1959) S. 24.]
- [29] TSUCHIHASHI, SH., SEKIDO, E. und NAKATANI, Y.: Untersuchungen zur Oberflächenchemie polierter Schwerkrongläser. (Orig. jap. mit engl. Zsfsgg.) J. ceram. Assoc. Japan **66** (1958) S. 233–243. [Ref. Glastechn. Ber. **32** (1959) S. 292.]
- [30] SIMPSON, H. E.: Study of surface durability of container glasses. J. Amer. ceram. Soc. **42** (1959) S. 337–343. [Ref. Glastechn. Ber. **33** (1960) S. 396.]
- [31] GEILMANN, W., BERTHOLD, H.-J. und TÖLG, G.: Beiträge zur Kenntnis alter Gläser. V. Die Verwitterungsprodukte auf Fensterscheiben. Glastechn. Ber. **36** (1963) S. 213–219.
- [32] KELEN, T.: Oberflächenveränderungen von Alkali-Kalk-Silicatgläsern unter Einwirkung von Feuchtigkeit. (Orig. ungar.) Epitöanyag (Baumaterial) **13** (1961) S. 447 bis 480. [Ref. Glastechn. Ber. **36** (1963) S. 94.]
- [33] OEL, H.: Versuche zur Auslaugung an verschiedenen Gläsern. (Fachausschußvortrag.) [Ref. Glastechn. Ber. **37** (1964) S. 408.]
- [34] SIMPSON, H. E.: Mechanism of corrosion in glass. Glass Ind. **46** (1965) S. 272–273, 276–278, 338–341, 371 bis 372. [Ref. Glastechn. Ber. **39** (1966) S. 345.]
- [35] TICHANE, R. M.: Initial stages of the weathering process on a soda lime glass surface. Glass Technol. **7** (1966) S. 26–29. [Ref. Glastechn. Ber. **40** (1967) S. 159.]
- [36] ANGENOT, P.: Quelques aspects de l'irisation du verre. Silic. ind. **17** (1952) S. 41–45. [Ref. Glastechn. Ber. **41** bis 45]. (48498)