

- [15] MYLIUS, F.: Die alkalimetrische Prüfung der Glasgeräte. *Z. angew. Chem.* **34** (1921) S. 281–284. [Ref. *Glastechn. Ber.* **4** (1926/27) S. 34.]
- [16] OWENS, J. S. und EMANUEL, E. C.: Effect of storage conditions on weathering of commercial glass containers. *J. Amer. ceram. Soc.* **25** (1942) S. 359–371. [Ref. *Glastechn. Ber.* **22** (1948/49) S. 234.]
- [17] SEDDON, E.: A constant temperature and humidity chamber for use in researches on the properties of glasses. *J. Soc. Glass Techn.* **21** (1937) S. 350–355. [Ref. *Glastechn. Ber.* **16** (1938) S. 136.]
- [18] ANGENOT, P.: Quelques aspects de l'„irisation“ du verre. *Silic. Ind.* **17** (1952) S. 41–45. [Ref. *Glastechn. Ber.* **25** (1952) S. 189.]
- [19] STOCKES, R. H. und ROBINSON, R. A.: Standard solutions for humidity. *Ind. Engng. Chem.* **41** (1949) S. 2013.
- [20] BISHOP, F. L. und MOWREY, F. W.: Deterioration of the surface of sheet glass. *Bull. Amer. ceram. Soc.* **31** (1952) S. 13–15. [Ref. *Glastechn. Ber.* **25** (1952) S. 189.]
- [21] 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.] (25870)

DK 620.193.23:666.115

Zur Bestimmung der Wasserbeständigkeit des Glases nach dem deutschen Grieß-Titrationsverfahren DIN 12111.

Von ERNST WIEGEL, Braunschweig.

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt Braunschweig.

(Eingegangen am 5. März 1956.)

Das sog. Schnellprüfverfahren DIN 12111 zur Bestimmung der hydrolytischen Widerstandsfähigkeit von Glas stellt wohl die in Deutschland am meisten benutzte Methode zur Ermittlung der Wasserbeständigkeit des Glases dar. Auf Grund eigener Experimente und Erfahrungen sowie auch von Ergebnissen und Vorschlägen aus der einschlägigen Literatur werden verschiedene Verbesserungen des Verfahrens dargelegt und begründet, die die Herstellung des Glasgrieses, den Waschvorgang, den Heißauslaugungsprozeß und die titrimetrische Bestimmung der ausgelaugten Basen betreffen und die in einer Neufassung dieser künftig als „Grieß-Titrationsverfahren“ bezeichneten DIN-Methode ihre Berücksichtigung finden werden.

Der Stoff, mit dem das Glas, abgesehen von der atmosphärischen Luft, am meisten in Berührung kommt, ist das Wasser, sei es dampfförmig als Wassergehalt der Luft, sei es als Regen oder Schnee, denen die großen Flächen des Fensterglases ausgesetzt sind, sei es als wäßrige Flüssigkeiten, die die Unzahl der heutigen Gebrauchsflaschen und sonstigen Glasbehältnisse füllen. Bei dieser häufigen und oft langzeitigen Berührung des Werkstoffes Glas mit dem Agens Wasser ist es klar, daß die Frage der Wasserbeständigkeit des Glases für viele Zwecke, insbesondere für seine Anwendung in Wissenschaft und Technik sehr interessiert.

Im Zusammenhang mit Fragen der Eichfähigkeit von Meßgeräten aus Glas, wie Thermometern, Aräometern, Volumenmeßgeräten und dergleichen hat sich an der ehemaligen Physikalisch-Technischen Reichsanstalt zuerst MYLIUS sehr eingehend mit der Bestimmung der hydrolytischen Widerstandsfähigkeit von Apparateglas befaßt und mehrere bekannte Prüfverfahren angegeben. In Fortsetzung der MYLIUSschen Arbeiten wurde dann von E. FISCHER [1] und W. TEROHL die heute in Deutschland wohl gebräuchlichste Methode zur Prüfung der hydrolytischen Widerstandsfähigkeit des Glases, das sog. Schnellprüfverfahren DIN 12111, ausgearbeitet. Eine Überprüfung dieses Verfahrens, die in den vergangenen Jahren an der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt wie auch an anderen Stellen [2] durchgeführt wurde, ergab einige Möglichkeiten zu einer weiteren Präzisierung der Methode, die Gegenstand der folgenden Ausführungen sein werden.

Wenn Wasser auf gewöhnliches Silikatglas z. B. ein Natronkalkglas einwirkt, so tritt zunächst unter Aufquellung der obersten Glasschicht eine Hydrolyse der Silikate ein, die die Abgabe merklicher Alkalimengen aus der Glassubstanz an das Wasser zur Folge hat. Die so verursachte Alkalität des Auslaugungswassers, die durch Titration mit Säure leicht zu bestimmen ist, hat man schon lange als Maß der hydrolytischen Wider-

standsfähigkeit oder — wie man heute sagt — der Wasserbeständigkeit benutzt. Insoweit als neben den Basen auch merkliche Mengen Kieselsäure zunehmend in Lösung gehen, wäre allerdings die Gesamtmenge der gelösten Glassubstanz ein vollständigeres Maß für die Wasserbeständigkeit, insbesondere wenn es sich um Gläser mit geringer Alkaliabgabe handelt. Diese Gesamtmenge ist daher auch bei einer zweiten deutschen Methode zur Bestimmung der Wasserbeständigkeit des Glases, bei der sog. Standardgrießprobe der Deutschen Glastechnischen Gesellschaft, das maßgebende Kriterium. Indessen ist die genaue Bestimmung des Gesamtgelösten mit verschiedenen Schwierigkeiten behaftet, so daß sie einen ziemlich hohen Zeitaufwand erfordert und trotzdem nicht sehr zuverlässige Werte liefert.

Andererseits besteht aber für die meisten Gläser eine gewisse Proportionalität zwischen Gesamtverlust und Alkaliabgabe. Da außerdem besonders für chemische Zwecke gerade die Alkaliabgabe des Glases z. B. als Ursache für mögliche Veränderungen des zukünftigen Inhalts der betreffenden Glasbehältnisse von unmittelbarem Interesse ist, wird bei der Normvorschrift DIN 12111 wie auch bei der Mehrzahl anderer Prüfverfahren [3] die einfachere und genauere Bestimmung der vom Glas abgegebenen Basen als Maß der Wasserbeständigkeit benutzt.

Bei dem Schnellprüfverfahren DIN 12111 handelt es sich um ein Grießverfahren, d. h. das betreffende Glas wird in Form von Glasgrieß untersucht. Es wird also nicht die Auslaugbarkeit der technisch geformten Glasoberfläche, sondern die Auslaugbarkeit frisch hergestellter Glasbruchflächen ermittelt, so daß man nach diesem Verfahren speziell das Auslaugungsverhalten der Kernsubstanz des betreffenden Glases erfaßt. Welche Vorzüge ein solches Verfahren gegenüber den sog. Oberflächenmethoden hat, wird am Schluß dieser Ausführungen noch kurz erörtert.

Einige Verbesserungen dieser Methode, bei der bekanntlich 2,0 g Glasgrieß einer bestimmten Siebfrak-

tion — zwischen 0,30 mm und 0,50 mm Maschenweite — eine Stunde lang bei bestimmter Temperatur heiß ausgelaugt werden, seien im folgenden an Hand der einzelnen Schritte des Verfahrens, wie Herstellung des Glasgrießes, Waschvorgang, Auslaugungsprozeß und titrimetrische Basenbestimmung genauer dargelegt.

1. Zur Herstellung des Glasgrießes.

Als erste Bedingung für eine Reproduzierbarkeit der Prüfergebnisse muß natürlich sichergestellt werden, daß die jeweils auszulaugende Glasgrießoberfläche ihrer Größe nach stets möglichst identisch herzustellen ist. Praktisch heißt dies, daß der Glasgrieß, der durch Sieben mit den Prüfsieben von 0,30 mm und 0,50 mm Maschenweite aus zerstoßenem Glas ausgesiebt wird, in dem so ausgesonderten Korngrößenintervall stets eine möglichst gleiche Korngrößenverteilung aufweisen muß und auch hinsichtlich der Gestalt der Glaskörner möglichst gleichmäßig beschaffen ist. Theoretisch und experimentell haben sich insbesondere E. BERGER, H. GEFFCKEN und U. K. v. STÖSSER [4] sehr eingehend mit diesem Problem befaßt. Hier sollen lediglich rein praktische Verbesserungen der Normvorschrift dargelegt und kurz begründet werden.

Zunächst ist für die zu prüfende Glasprobe selbst zu fordern, daß das Glas durch genügende Kühlung praktisch entspannt ist. Denn wie G. KEPPELER und H. IPPACH [5], J. ENSS [6], G. GEHLHOFF und R. SCHMIDT [7] u. a. zeigen konnten, liegt der Auslaugungswert von gespanntem Glas gegenüber entspannten Proben um so höher, je größer die Spannung des betreffenden Glases ist; für normal vorkommende Spannungen werden Unterschiede der Auslaugwerte von 10–20% angegeben. E. REXER [8], der feststellte, daß die Grießteilchen, die aus gespanntem Glas gewonnen worden waren, unter dem Polarisationsmikroskop keine sichtbare Spannung mehr aufweisen, führt die höhere Auslaugbarkeit von gespanntem Glas auf eine mikroskopisch beobachtbare, größere Oberflächenrauigkeit der Glasteilchen zurück.

Bei eigenen Zerkleinerungsversuchen an Glas stellte es sich als wichtig heraus, daß die nicht zu groß bemessene Glasprobe stets vollständig zerkleinert wird. Es kann zu merklichen Fehlern führen, wenn man aus einer größeren Menge von Glasscherben — wie es gelegentlich geschieht — gerade nur so viel feinteiliges Material abschlägt, daß man eine ausreichende Menge Grieß für die Prüfung absieben kann, während man auf die weitere Zerkleinerung der restlichen Glasmenge verzichtet. Bei einem solchen Glasgrieß, der zu einem wesentlichen Teil von Oberflächenkanten stammt, läuft man Gefahr, daß ein erheblicher Prozentsatz der Teilchen, wie mikroskopisch festgestellt wurde, von nadel- oder spießförmiger Gestalt ist. Die Basenabgabe eines solchen Grießes kann als Folge seiner wesentlich größeren spezifischen Oberfläche beträchtlich höher liegen als die eines Normalgrießes, bei dem infolge der vollständigen Zerkleinerung der Glasprobe die mehr gleichmäßig dimensionierten Glasteilchen überwiegen. Es wurden praktisch um 10–15% höhere Auslaugwerte gefunden.

Ähnliche Fehler können im übrigen auftreten bei zu dünnwandigen Glasproben, wo die Dicke der Probe,

wie z. B. bei Ampullen, Deckgläsern und dergl. erheblich unter den Abmessungen der Grießkörner von 0,50 mm liegt. Hierdurch wird eine mehr blättchenförmige Gestalt der Glasteilchen mit entsprechenden Auswirkungen auf die spezifische Oberfläche begünstigt. Außerdem kann in beiden Fällen ein Fehler dadurch auftreten, daß wesentliche Teile der auszulaugenden Oberfläche nicht frische Bruchflächen sind, sondern Teile der technisch geformten Glasoberfläche darstellen, die gelegentlich eine wesentlich geringere Auslaugbarkeit aufweist als die Kernsubstanz des Glases. Zur Vermeidung solcher Fehler sollten die verwendeten Glasproben nach Möglichkeit eine Mindestwandstärke von etwa 1,0 mm haben.

Um eine möglichst gleiche Korngrößenverteilung zu erreichen, muß man die maßgebenden Faktoren, nämlich die Art der Glaszerkleinerung und den Siebvorgang möglichst gleich gestalten. Die Feinzerkleinerung des vorher grob zerkleinerten Glases erfolgt ja in einem zylindrischen Stahlmörser durch mehrfachen Hammerschlag auf einen locker eingepaßten Stahlstempel, wobei eine höhere Kraft pro Flächeneinheit die Entstehung kleinerer Teilchen, eine geringere Kraft die Entstehung größerer Teilchen begünstigt. Bei durchschnittlich gleicher Schlagstärke mit dem gleichen Hammer ergab Grieß mit dem 15 mm-Stahlmörser hergestellt einen Auslaugwert von 3,48 ml n/100 Salzsäure, dagegen Grieß mit einem 45 mm-Mörser hergestellt für das gleiche Glas einen Auslaugwert von 3,11 ml n/100 Salzsäure, d. h. einen um 9% niedrigeren Wert. Auch in der amerikanischen Literatur [9] wird über ähnliche Beobachtungen berichtet. Es erscheint danach zweckmäßig, die Größe des zu benutzenden Stahlmörser wie auch das Gewicht des zu benutzenden Hammers festzulegen.

Von besonderer Wichtigkeit für die Herstellung eines Grießes von gleicher spezifischer Oberfläche ist natürlich der Siebvorgang. Die Prüffraktion des Grießes darf möglichst nur Teilchen enthalten, die wirklich zwischen Prüfsieben der Maschenweite 0,50 und 0,30 mm festgehalten werden. Da nach der neuen Normvorschrift die Zerkleinerung des Glases stets soweit durchgeführt wird, bis alles Glas der betreffenden Probe durch ein Prüfsieb der Maschenweite 0,50 mm hindurchgeht, besteht das Siebproblem vor allem darin, den Feinanteil, der noch das Sieb der Maschenweite 0,30 mm passieren kann, möglichst weitgehend abzusieben; denn merkliche Mengen gerade dieses Feinanteils würden die auszulaugende Oberfläche und damit den Auslaugwert erheblich vergrößern. Der Grad, bis zu dem die Prüffraktion von dem Feinanteil durch längeres Sieben befreit werden kann, ist allerdings durch folgende Momente beschränkt: Einerseits bildet sich mechanisch durch das gegenseitige Aneinanderreiben der Glasteilchen beim Sieben fortlaufend eine gewisse Menge feinsten Glasstaubes neu, der daher auch nicht durch noch so langes Sieben zu entfernen ist. Diese Neubildung eines Feinanteiles, des sog. Abriebs, durch den Siebakt selbst ist bei solchen Siebvorgängen allgemein bekannt [10]. Andererseits werden die Glasteilchen durch das Rütteln auf den Metallsieben oberflächlich immer mehr durch Metall verunreinigt, wie dies rein äußerlich durch zunehmende Graufärbung des Glasgrießes in Erscheinung tritt. Das gegenseitige Abschleifen der Glasteilchen, das durch Verringerung der

Oberflächenrauigkeit die spezifische Oberflächengröße vermindern könnte, wie auch die Metallaufnahme dürften insoweit von Bedeutung sein, als sie wohl die Ursache dafür sind, daß auch nach längerer Siebzeit bei noch weiter fortgesetztem Sieben die sich ergebenden Auslaugwerte des Glasgrießes noch ständig niedriger werden, wie dies u. a. H. WESSEL [2] feststellte und wie dies auch allgemein bekannt ist. Man kann daher den Siebvorgang nicht beliebig ausdehnen, sondern wird besser nur bis zu einem optimalen Gehalt der Prüffraktion an größenrichtigen Teilchen absieben. Nach BERGER, GEFFCKEN und v. STÖSSER soll die maschinelle Hauptsiebung auch deshalb nicht 2×5 Minuten übersteigen, um die normale Korngrößenverteilung nicht durch einzelne zu große Maschen der Siebe in fehlerhafter Weise zu verändern.

Die Siebzeit, in der ein bestimmter Absiebungsgrad erreicht wird, hängt von der Flächengröße des benutzten Siebes, der Menge des aufgegebenen Siebgutes und insbesondere von der Wirksamkeit der benutzten Siebvorrichtung ab. Während Siebgröße und Siebgutmenge leicht festzulegen sind, ist die Wirksamkeit der Siebvorrichtung je nach der benutzten Siebmaschine oder beim Sieben mit der Hand je nach Lebhaftigkeit des Siebens recht verschieden und im übrigen nicht in einfacher Weise zu normen.

Wie entsprechende Versuche hier ergaben, hat z. B. ein 5 Minuten langes, normal lebhaftes Sieben mit der Hand die gleiche Siebwirkung wie ein 15–20 Minuten langes Sieben mit der hier zur Verfügung stehenden Siebmaschine, sowohl nach der Menge des abgesiebten Feinanteils als auch nach den festgestellten Auslaugwerten. Für den Fall des Maschinensiebens zeigt Tabelle 1 für ein einzelnes Glas die ungefähre prozentuale Abnahme

Tabelle 1.

Siebzeit der Feinfraktion [Min.]	Abnahme [%] der Auslaugwerte pro 5 Min. Siebzeit
0–5	19–20
5–10	7–8
10–15	3–4
15–20	1–2
20–160	0,3*)

*) In Durchschnitt.

der Auslaugwerte mit der Siebzeit. Der Auslaugwert des 5 Minuten lang handgeseibten Grießes lag um etwa 15% niedriger als der des gleich lang maschinengeseibten Grießes. Vor die Frage gestellt, welchen Wert man als den richtigen betrachten soll, ist es klar, daß man im Bereich so kurzer Siebzeiten den weitgehender von Feinanteilen befreiten handgeseibten Grieß als den maßgebenden ansehen muß.

Eine weitgehende Gleichheit des Siebvorgangs bei verschiedenen Prüfstellen wäre hiernach am einfachsten dadurch zu erreichen, daß man neben der Siebzeit, der Siebgröße und der Siebgutmenge die Benutzung eines bestimmten Siebmaschinentyps allgemein vorschreibt. Solange eine solche Festlegung nicht besteht, sollte man ein 10 Minuten langes lebhaftes Sieben mit der Hand als die Norm betrachten, da man sich dann bestimmt nicht mehr im steil abfallenden Teil der Siebzeitkurve befindet. Die Siebmaschine sollte man ein-

weilen nur insoweit benutzen, als sie die gleiche Siebwirkung wie die genannte Handsiebung herbeiführt. Die Unterschiede in der Siebwirkung sind im übrigen vor allem für die Prüffehler im Vergleichsstreubereich (verschiedene Beobachter, verschiedene Geräte) verantwortlich, weshalb eine baldige Normung auch des Siebvorganges dringend notwendig erscheint.

2. Über das Waschen des Glasgrießes.

Die abgewogene Menge von 2,0 g Glasgrieß muß zur Entfernung des anhaftenden feinen und feinsten Staubes zunächst gewaschen werden, denn dieser Staub würde wegen seiner relativ großen Oberfläche bei der Heißextraktion beträchtliche Mengen an Basen abgeben. Da aber bei diesem Waschen, das mittels guten destillierten Wassers in den Extraktionskölbchen vorgenommen wird, nicht nur Staub, sondern auch merkliche Alkalimengen abgeführt werden, können durch ungleichmäßiges Waschen Unterschiede in den später zu ermittelnden Auslaugwerten verursacht werden. Bisher war das Waschen so lange fortzusetzen, bis das Waschwasser nach dem Absetzen des aufgewirbelten Grießes — nach subjektiver Beurteilung — keine sichtbare Trübung mehr zeigte. Günstiger für eine gute Reproduzierbarkeit der Prüfergebnisse ist es, das Ausmaß des Waschens von vornherein genauer festzulegen und so zu bemessen, daß es auf alle Fälle zur Beseitigung des Glasstaubes ausreicht. Dieses Ziel dürfte durch ein sechsmaliges Aufwirbeln des Grießes mit jeweils 25 ml Wasser völlig erreicht werden, wie dies in einem früheren Fachausschuß-Bericht von F. SPÄTE [11] schon einmal angegeben und auch von B. SIEDE [2] in letzter Zeit fast in gleichem Ausmaß vorgeschlagen wurde.

Um die Abführung von Alkali durch das Waschwasser zu vermeiden, kann man fragen, warum man nicht vom Wasser als Waschmittel abgeht und den Glasstaub mittels anderer Flüssigkeiten oder durch Windsichtung entfernt. Es wurden auch dementsprechende Versuche gemacht, den feinen Glasstaub durch Blasen mit Luft zu beseitigen. Es war indessen nur eine teilweise Entfernung möglich, ein anderer Teil haftete fest auf der Oberfläche der Glasteilchen, nach Versuchen von MYLIUS als Folge des sich bildenden Wasser- bzw. Laugenfilms. Wollte man das Waschen mit organischen Lösungsmitteln, wie Alkohol oder Azeton vornehmen, so müßte zunächst sichergestellt werden, daß diese Agentien völlig säurefrei wären, was ihre genaue Voruntersuchung notwendig macht. Außerdem müßten diese Lösungsmittel wieder restlos durch Verdampfen beseitigt werden, was alles zusammen eine Komplizierung der Bestimmung und damit eine Reihe von neuen Fehlermöglichkeiten mit sich brächte. Auch ein Waschen mit säurefreien Kohlenwasserstoffen, wie Pentan, Hexan oder Petroläther, erweist sich nicht als möglich, da durch diese nicht polaren Lösungsmittel keine Dispergierung der Glasteilchen als Einzelteilchen in der Flüssigkeit erfolgt. Vielmehr haften in solchen Flüssigkeiten die Glasteilchen und damit auch die feinen Glasstaubteilchen aneinander, so daß der feine Glasstaub durch Spülen nicht zu entfernen ist. Unter diesen Umständen erscheint es als das kleinere Übel, den Glasgrieß in möglichst gleicher Weise mit reinem Wasser zu waschen und den so konventionell gleichmäßigen Verlust an geringen Basenmengen in Kauf zu nehmen.

3. Die Alterung des Glasgrießes.

Ein weiterer Faktor, der wahrscheinlich im Zusammenhang mit dem Waschvorgang ungleichmäßige Prüfergebnisse verursachen kann, ist das Altern des Grießes vor der Ausführung der Auslaugungsbestimmung. Wie insbesondere die bekannten Untersuchungen von W. WEYL gezeigt haben, ist eine frische Glasbruchfläche chemisch sehr aktiv und neigt daher sehr dazu, aus der Luft Wasser und Kohlensäure zu adsorbieren. Als Folge davon findet bald eine mehr oder weniger starke hydrolytische Zersetzung der Glasoberfläche statt, wobei sich auf der Oberfläche eine dünne Schicht einer Lauge bzw. Alkalikarbonatlösung ausbildet. Beim Waschvorgang wird dann auch das Alkali dieser hydrolytisch zersetzten Schicht abgeführt und geht damit der nachfolgenden Bestimmung verloren. Ein Glasgrieß, der z. B. frisch, d. h. etwa 2 Stunden nach der Herstellung, einen Auslaugwert von 2,71 ml n/100 Salzsäure zeigte, ergab nach etwa 24 Stunden Alterung in einer Aufbewahrungsflasche nur noch einen Wert von 2,58 ml n/100 Salzsäure, d. h. rund 5% weniger. Eine Herabsetzung der Auslaugungswerte in dieser Größenordnung wurde nach eintägigem Altern häufiger beobachtet. Nach 20 Tage langem Aufbewahren wurde bei demselben Grieß nur noch ein Auslaugwert von 2,44 ml n/100 Salzsäure gefunden, was einer Abnahme von 10% gleichkommt.

Die entsprechenden Gewichtsänderungen des Glasgrießes durch Adsorption von Wasser und Kohlendioxyd während der Alterung sind sehr klein. Bei einer Menge von 10,9201 g eines frischen Glasgrießes wurde nach 16stündigem Altern bei 83% relativer Feuchtigkeit eine Gewichtszunahme von 2,2 mg beobachtet, d. h. eine Zunahme von rund 0,02%. Für die Herabsetzung der Auslaugungswerte durch die Alterung kommt daher als Ursache keinesfalls etwa eine entsprechende gewichtsmäßige Aufnahme von Wasser und Kohlensäure in Frage, sondern eigentlich nur das Wegwaschen von zusätzlichen Basenmengen infolge der weiter fortgeschrittenen hydrolytischen Zersetzung der Oberflächenschicht des Glases. Um solche zu unrichtigen Prüfergebnissen führenden Verluste zu vermeiden, muß daher der Glasgrieß möglichst unmittelbar nach seiner Herstellung zur Durchführung der Auslaugungsbestimmungen verwendet werden.

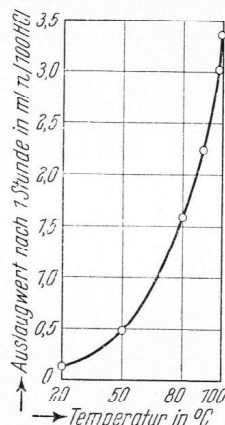
4. Zur experimentellen Durchführung der Auslaugung.

Die Heißauslaugung des Glasgrießes wird nach der bisherigen Vorschrift durch Erhitzen der Extraktionsgefäße im siedenden Wasserbad vorgenommen. Damit ist die Auslaugungstemperatur durch den Siedepunkt des Wassers bestimmt, der seinerseits abhängig ist vom gerade herrschenden Luftdruck. Wenn diese Einflüsse im allgemeinen auch klein sind, so verursacht doch eine Änderung des Luftdrucks von 740 auf 770 Torr, die durchaus vorkommt und durch verschiedene Höhenlagen der Prüfstellen — z. B. Berlin im Flachland, Ilmenau im Mittelgebirge — noch vergrößert wird, Änderungen der Auslaugtemperatur von 1° C und mehr. Dem entsprechen Unterschiede der Auslaugwerte von 4–6% pro Grad. Wie in Bild 1 für ein Glas der IV. hydrolytischen Klasse gezeigt wird, steigen die Auslaugwerte im Temperaturbereich um 100° C stark an.

Da man unter ungünstigen Verhältnissen mit Unterschieden der Auslaugtemperatur bis zu 2° C rechnen muß, können hierdurch für das gleiche Glas Differenzen verschiedener Beobachter bis zu 10% und höher verursacht werden. Um dies auszuschließen, ist es zweckmäßiger, vom siedenden Wasserbad abzugehen und künftig ein nicht zu kleines konstantes Heizbad von 98° C zu benutzen. Bei dieser Heizbadtemperatur, die durch Benutzung eines Thermostaten leicht mit einer Genauigkeit von $\pm 0,2^\circ$ C eingehalten werden kann, ergibt sich als Folge der Kühlwirkung des herausragenden Kölbchenhalses eine Innentemperatur in den Auslauggefäßen von durchschnittlich 97,3° C.

Um den Übergang der freien Basen aus dem Glasgrieß in das Auslaugungswasser recht einheitlich zu gestalten, sind Kölbchen mit möglichst flachem Boden zu benutzen, so daß der Grieß durch schwaches Schütteln als gleichmäßige Schicht auf dem Boden verteilt werden kann. Damit diese gleichmäßige Verteilung während des Auslaugungsprozesses erhalten bleibt, sind die Kölbchen erschütterungsfrei im Temperaturbad anzuordnen. Versuche, bei denen der Glasgrieß absichtlich einseitig in dickerer Schicht gelagert war, führten zu merklich niedrigeren Titrationswerten,

Bild 1. Temperaturabhängigkeit der Auslaugung für ein Glas der IV. hydrolytischen Klasse nach DIN 12111.



wahrscheinlich infolge erschwerter Diffusion bzw. Konvektion. Auch ein loses Einhängen der Kölbchen in das

Temperaturbad, so daß diese gewisse Schaukelbewegungen ausführen können, führt zu ungleichmäßigen Resultaten. Zweckmäßig ist es im übrigen, jeweils vier Kölbchen, drei für Parallelbestimmungen und eins für einen Blindversuch, in einer Halterung einzuspannen und diese dann als Ganzes in den Thermostaten einzusetzen. Es bietet dies auch den Vorteil eines gleichmäßigen Beginns und Endes der Heißextraktion nach 60 Minuten und einer anschließenden gleichmäßigen Abkühlung auf Normaltemperatur.

Damit durch eine Alkaliabgabe aus der Glaswandung der Extraktionskölbchen keine Fehler entstehen, sind die Gefäße aus Glas der I. hydrolytischen Klasse nach mehrfachem Spülen mit dest. Wasser mindestens eine halbe Stunde gut auszudämpfen. Wie mehrfach festgestellt [2], vermag die Glaswandung der Extraktionsgefäße besonders bei vorheriger Benutzung für hydrolytisch schlechte Gläser durch Adsorption von Alkali oder Abtragung der ausgelagten Oberflächenschicht wieder merkliche Mengen Alkali abzugeben. Bei der Prüfung hydrolytisch bester Gläser verwendet man zweckmäßigerweise Kölbchen aus Quarzglas, um so Alkaliabgaben aus dem Glasmaterial des Extraktionskölbchens selbst völlig auszuschließen.

5. Über Reinheit des Wassers und Indikatorfarbe.

Bei der titrimetrischen Bestimmung des ausgelagten Alkalis werden zu 25 ml der Auslaugungsflüssigkeit — in einem gut ausgedämpften 100 ml Erlenmeyer-Kolben

aus Glas der I. hydrolytischen Klasse — zwei Tropfen Methylrotlösung bestimmter Konzentration hinzugeben. Das Umschlagsgebiet des Methylrots liegt zwischen $p_H = 4,0$ und $6,2$. Bei $p_H = 4,0$ zeigt der Indikator violettrote, bei $p_H = 6,2$ gelbe Farbe. Es ist zweckmäßig, das eigentliche Methylrot, d. h. die Farbsäure, als Indikator zu benutzen, nicht aber das in Wasser leicht lösliche Methylrotnatrium, d. h. das Na-Salz des Methylrots. Denn die Farbsäure kann gleichzeitig zu einer einfachen Kontrolle des benutzten dest. Wassers verwendet werden, das keine merklichen Kohlensäuremengen enthalten darf, da diese besonders bei der Bestimmung kleiner Basenmengen sehr stören würden. Ist die Beseitigung der Kohlensäure durch das Auskochen des Wassers in Quarzgefäßen ungenügend, was gelegentlich vorkommt, so liegt der p_H -Wert des Wassers zwischen etwa 5,0 und 5,5, während gutes Wasser einen p_H -Wert um 6,0 hat¹⁾. Setzt man zu einem solchen ungenügend reinen Wasser etwa vom p_H -Wert 5,4 Methylrot hinzu, so tritt infolge einer p_H -Verschiebung — durch die Eigendissoziation der Farbsäure — nach der sauren Seite hin die mehr violettrote Indikatorfarbe auf, dagegen bei Benutzung des Methylrotnatriums — infolge der Hydrolyse dieses Na-Salzes — die gelbe Farbe wie bei einwandfreiem Wasser. Bei ausreichender Kohlensäurefreiheit des Wassers zeigt dieses auf Methylrotzusatz orange bis rote, nicht aber violettrote Farbe. Ist es dagegen durch Aufnahme von Alkalien, z. B. aus der Glaswandung des Aufbewahrungsgefäßes merklich verunreinigt, so zeigt es auf Methylrotzusatz die gelbe Umschlagfarbe. Für solche hier sehr wichtigen Wasserkontrollen liegen also die Umschlagverhältnisse bei Methylrot wesentlich günstiger als bei Methylrotnatrium.

Welche Auswirkungen steigende Kohlensäuregehalte des zur Auslaugung benutzten Wassers auf die Titrationsergebnisse haben können, sei im folgenden für ein Glas der III. hydrolytischen Klasse gezeigt, dessen Auslaugwerte durch die zur Titration benötigten Salzsäuremengen in Tabelle 2 angegeben sind. Der variierte CO_2 -Gehalt des Auslaugungswassers wurde jeweils durch Titration mit $n/10$ Natronlauge bei Benutzung von Phenolphthalein als Indikator ermittelt. Wie ersichtlich können durch wesentliche CO_2 -Gehalte des Auslaugungswassers erhöhte Mengen an Basen aus dem Glas ausgelaugt werden.

Tabelle 2.

CO_2 -Gehalt des Wassers [mg/100 ml]	Auslaugwert [ml $n/100$ HCl]
0	0,456
2,0	0,481
4,0	0,509
19,8	0,562

Dieser CO_2 -Einfluß auf die Heißauslaugung des Glasgrießes scheint jedoch von der Glaszusammensetzung abhängig zu sein, denn bei einem andern Glas wurde in jedem Fall eine Erniedrigung der Auslaugwerte festgestellt.

Ein weiterer wichtiger Punkt bei der Titration der ausgelaugten Basen ist der Farbton des Indikators, bis

¹⁾ Der theoretische Wert von neutralem Wasser von 7,0 wird bei Vermeidung der Anwesenheit geringer Ammoniakmengen durch einfache Destillationsoperationen praktisch nicht erreicht.

zu dem man titriert. Besonders bei niedrigen Auslaugwerten erhält man, je nachdem man bis zum Orange, bis zum Rot oder bis zum Violettrot titriert, insbesondere bei einer oft vorhandenen Pufferung der Systeme merklich verschiedene Titrationswerte. Um ein solches individuell verschiedenes Titrieren auszuschalten, wurde die Titrationsfarbe durch eine Pufferlösung vom p_H -Wert 5,20 festgelegt, der man zur Erzeugung des Vergleichsfarbtönen die gleiche Indikatormenge wie der Auslaugungsflüssigkeit zusetzt.

6. Zur Frage des Maßes der Wasserbeständigkeit und der Berücksichtigung der Glasdichte.

Was man durch die Titration direkt bestimmt, ist die den ausgelaugten Basen entsprechende Menge an $n/100$ Salzsäure, bezogen auf 1,0 g Glasgrieß. Diese Salzsäuremenge oder die äquivalente Na_2O -Menge dient dann unmittelbar als Maß der Wasserbeständigkeit. Auf Grund dieser Werte erfolgt die Zuordnung zu einer der hydrolytischen Klassen, deren Grenzwerte in der neuen Normvorschrift für 1,0 g Glasgrieß angegeben sind, sonst aber — abgesehen von der Einführung einer V. hydrolytischen Klasse — unverändert aus der alten Normvorschrift übernommen wurden. Durch die um etwa 2° herabgesetzte Auslaugtemperatur und die infolgedessen um etwa 8–10% niedrigeren Auslaugwerte rücken einige Gläser, die bisher an der unteren Grenze einer hydrolytischen Klasse lagen, in die nächst bessere auf.

Was die Prüffehler im Wiederholstreubereich (ein Beobachter, ein Gerät) anbelangt, so stimmen die Prüfergebnisse nach den dargelegten Präzisierungen wesentlich besser überein als früher. Für Gläser der III.–V. hydrolytischen Klasse liegen diese Streufehler im allgemeinen unter $\pm 5\%$, für Gläser der I. und II. hydrolytischen Klasse unter $\pm 10\%$, wobei diese Streuung nach unseren Versuchen nicht durch die Titration, sondern im wesentlichen durch andere Momente, wie Ungleichmäßigkeiten des Glases, des Glasgrießes und des Auslaugvorgangs verursacht wird. Die Prüffehler im Vergleichstreubereich (verschiedene Beobachter, verschiedene Geräte) sind, wie schon erwähnt, insbesondere durch die u. U. recht verschiedene und bis jetzt noch schlecht zu normende Siebwirkung der benutzten Siebvorrichtungen gelegentlich relativ hoch.

Was man vielleicht in der neuen Normvorschrift im Interesse einer exakteren Auswertung der Prüfergebnisse erwarten möchte, ist ein direktes Maß für die Wasserbeständigkeit. Diese Größe müßte allerdings in reziproker oder ähnlicher Beziehung zum Säureverbrauch bei der Titration stehen. Denn die Wasserbeständigkeit ist um so größer, je kleiner die Menge der ausgelaugten Basen ist und umgekehrt. Um aber eine spezifische Größe zu erhalten, müßte man die Basenabgabe auf die Flächeneinheit beziehen. Unsere Kenntnisse von der absoluten Oberflächengröße des Glasgrießes sind jedoch noch keineswegs sicher, so daß man von der Definition einer Maßzahl für die Wasserbeständigkeit einstweilen absehen muß.

Bei dieser Normvorschrift gelten die Auslaugwerte als Maß der Wasserbeständigkeit ohne irgendwelche Berücksichtigung der Dichte des Glases, die für die verschiedenen Gläser zwischen 2,2 und 2,6 liegen kann. Infolge dieser möglichen Dichteunterschiede kann die

Oberflächengröße der ausgelaugten Griebmenge in extremen Fällen bis zu etwa $\pm 7,5\%$ von einer mittleren Oberflächengröße abweichen; im allgemeinen wird dieser Betrag allerdings geringer sein und in der Größe der Wiederholstreufehler liegen. Daher rechtfertigt es sich auch, wenn man zur Vermeidung unnötiger Komplizierungen der Methode die Auslaugwerte normalerweise auf die gleiche, gewichtsmäßig festgelegte Glasgriebmenge, früher 2,0 g, neuerdings auf 1,0 g Glasgrieb bezieht und auf eine Berücksichtigung und damit eine Bestimmung der Glasdichte verzichtet.

Um jedoch auch die Auslaugbarkeit von Gläsern mit stärker abweichenden Dichten genauer in ihrem tatsächlichen Verhältnis zu anderen Gläsern prüfen zu können, läßt die neue Normvorschrift in Form einer Kannbestimmung die Berücksichtigung der Glasdichte zu. Der Auslaugwert ist dann auf eine relative Oberflächengröße zu reduzieren, die einem Glas von der mittleren Dichte 2,50 entspricht.

Über die wahre Größe der Oberfläche von 1,0 g Normalgrieb kann man indessen noch keine gesicherte Aussage machen. Nach den Untersuchungen von BERGER, GEFFCKEN und v. STÖSSER [4] ist sie sicher wesentlich höher als 80 cm^2 — dem Wert aus einem optischen Projektionsverfahren — und liegt am wahrscheinlichsten bei 113 cm^2 — auf Grund eines mittels eines Säureätzverfahrens gewonnenen Wertes —, während das Jodeosinverfahren nach MYLIUS den hohen Wert von 188 cm^2 lieferte, der durch die anfänglich vorhandenen Oberflächenrauigkeiten bedingt sein dürfte.

7. Über den zeitlichen Verlauf des Auslaugungsverganges.

Über den zeitlichen Ablauf der Glasauslaugung durch das Wasser, der auch bei dem hier vorliegenden Griebtitrationsverfahren sehr interessiert, haben vor allem KEPPELER und THOMAS [12] — in Anlehnung an das TAMMANNsche [13] Gesetz über die Entstehung von Anlauffarben an Metallen — erfolgreiche theoretische Betrachtungen und praktische Versuche angestellt, die später von BERGER [14] erweitert wurden. Auf Grund der Überlegung, daß für die Basenabgabe dx/dt beim Auslaugungsvorgang die Diffusion durch die bei der hydrolytischen Zersetzung des Glases entstehende kieselsäurereiche Gelschicht als langsamster Vorgang geschwindigkeitsbestimmend ist, und daß diese Geschwindigkeit abnimmt proportional der zunehmenden Dicke dieser Schicht, d. h. proportional der zersetzten Glasmenge und damit auch proportional der abgegebenen Basenmenge x , ergibt sich die Differentialgleichung: $dx/dt = c/x$ und daraus durch Integration der zeitliche Verlauf der Auslaugung in Form der Parabelgleichung $x = \sqrt{2c \cdot t}$. Die Parabelkonstante c wäre demnach aus $c = \frac{x^2}{t}$ für jeden Auslaugwert und die zugehörige Zeit leicht zu berechnen. Sie müßte sich bei parabelförmigem Verlauf der Auslaugung als tatsächliche und für das betreffende Glas charakteristische Konstante ergeben. BERGER, der diesen Gedanken theoretisch weiter verfolgte und diskutierte, stellte fest, daß die Voraussetzungen für einen wirklich parabelförmigen Verlauf der Auslaugung nur dann gegeben sind,

1. wenn keine Vorauslaugung der Glasoberfläche, z. B. durch einen Waschvorgang stattgefunden hat, so daß der Auslaugungsvorgang wirklich im Punkt 0 der Parabel beginnt,
2. wenn der Abtransport der Basen an der Glasoberfläche bei maximaler Rührung der Auslaugflüssigkeit erfolgt — d. h. durch noch stärkere Rührung darf die Basenmenge nicht mehr zunehmen —, damit der Diffusionsvorgang ungestört vor sich gehen kann.

Da nun bei den praktischen Prüfmethode durch das Waschen des Glases stets eine Vorauslaugung stattfindet, folgert BERGER, daß man dann praktisch den Parabelverlauf nicht in seinem Anfangspunkt erfaßt und daß die Auslaugungskurve erst in ihrem späteren Verlauf wirklich parabelförmig wird. Die für die Wasserbeständigkeit charakteristische Parabelkonstante kann man dann nicht aus einem einzigen beliebigen Punkt der Parabel berechnen, sondern nur aus zwei Punkten nach verschiedener Auslaugungszeit, die nicht so sehr am Anfang der Kurve liegen dürfen, in der leicht abzuleitenden Form

$$P = 1/2 \frac{x_1 - x_2}{t_1/x_1 - t_2/x_2}$$

Daher schließt BERGER, daß alle praktischen Methoden mit Vorauslaugung, d. h. mit vorherigem Waschvorgang,

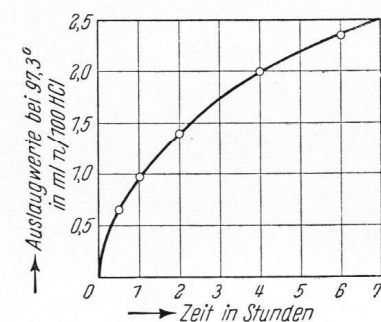


Bild 2. Zeitlicher Verlauf der Auslaugung bei $97,3^\circ$ für ein Glas der III. hydrolytischen Klasse.

die von einem Glas nur einen einzigen Auslaugwert nach bestimmter Zeit ermitteln, kaum zuverlässig sein können. Die Tatsache, daß KEPPELER und THOMAS dennoch ihre Parabelgleichung bestätigt fanden, führt BERGER darauf zurück, daß diese Forscher vorwiegend stark angreifbare Gläser, dazu bei relativ hoher Temperatur, untersuchten.

Zur Klärung der Frage, inwieweit die BERGERSchen Folgerungen für die Resultate des Griebtitrationsverfahrens von Bedeutung sind, wurden an einer Reihe von Gläsern Versuche über den zeitlichen Verlauf der Auslaugung nach diesem Verfahren angestellt. Dabei ergab sich, daß bei Gläsern der III. und IV. hydrolytischen Klasse die Auslaugungskurven zumindest während der ersten Stunden weitgehend einen parabelförmigen Verlauf nehmen. Für ein Glas der III. hydrolytischen Klasse ist eine solche Auslaugungskurve in Bild 2 dargestellt; die zugehörigen Zahlenwerte sind in Tabelle 3 verzeichnet. In Spalte 3 der Tabelle ist eine korrigierte Auslaugungszeit eingetragen, die berücksichtigt, daß — bei dem hier benutzten Höppler-Ultrathermostat von 12 l Inhalt und bei jeweiligem Einsetzen von vier Extraktionskölbchen — die konstante Auslaugungstemperatur von $97,3^\circ$ praktisch nach etwa 10 Minuten erreicht wird. Es ergibt sich durch Vergleich der entsprechenden Auslaugwerte, daß der Auslaugungseffekt in dieser Anlaufzeit einer temperaturkonstanten Auslaugung bei $97,3^\circ$ von 5 Minuten Dauer entspricht, so daß für eine Prüfung der Auslaugwerte hinsichtlich

der Gültigkeit des Parabelgesetzes korrekterweise eine um 5 Minuten jeweils verminderte Auslaugzeit einzusetzen ist. Berechnet man mittels dieser korrigierten Auslaugzeit aus dem Einstunden-Auslaugwert die Parabelkonstante und dann unter Zugrundelegung dieses Wertes für die übrigen Auslaugzeiten die theoretischen Auslaugwerte, so erhält man die in der 4. Spalte

Tabelle 3.
Auslaugwerte eines Glases der III. hydrolytischen Klasse.

Auslaugzeit [Std.]	Auslaugwert [ml n/100 HCl]	Korrig. Auslaugzeit [Std.]	Theoret. Auslaugwert nach Parabelgleichg. [ml n/100 HCl]
1	2	3	4
0,5	0,652	0,42	0,649
1,0	0,962	0,92	0,962
2,0	1,39	1,92	1,39
4,0	1,99	3,92	1,98
6,0	2,32	5,92	2,44

verzeichneten Zahlenwerte. Wie ersichtlich, stimmen diese sehr gut mit den praktisch gefundenen Auslaugwerten überein, so daß hier tatsächlich ein parabelförmiger Verlauf der Grießauslaugung vorliegt.

Im Gegensatz zu den Gläsern der III. und IV. hydrolytischen Klasse wurden bei den Gläsern der V. hydrolytischen Klasse stärkere

Abweichungen von einem parabelförmigen Auslaugungsverlauf beobachtet. Bei Gläsern der I. und II. hydrolytischen Klasse ergaben sich ebenfalls stark abweichende Kurven, die sich zum Teil mehr dem Verlauf einer Geraden nähern, wie dies für ein Glas der I. hydrolytischen Klasse in Bild 3 gezeigt ist. Offenbar sind die Bedingungen für einen mehr

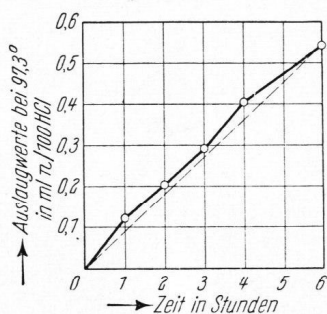


Bild 3. Zeitlicher Verlauf der Auslaugung bei 97,3° für ein Glas der I. hydrolytischen Klasse.

parabelförmigen Verlauf der Auslaugungskurven vorzugsweise bei den Gläsern der III. und IV. hydrolytischen Klasse gegeben. Hier dürfte sich eine ziemlich beständige Gelhaut als Diffusionsschicht ausbilden, derzufolge die Herausdiffusion der Kationen, insbesondere der Na-ionen für den zeitlichen Verlauf der Auslaugung der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang ist. Es wurde dies auch in einer neueren Untersuchung von J. R. BEATTIE [15] über die Reaktion zwischen Wasser und Silikatgläsern bei der Heißextraktion von Glasgrieß wahrscheinlich gemacht und für das Na-ion in einem Natronkalkglas ein integraler Diffusionskoeffizient von $2,4 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{sec}$ bei 100° C angegeben.

Wenn andererseits trotz der Vorauslaugung durch das Waschen des Glasgrießes ein Parabelverlauf zu beobachten ist, so beruht dies wahrscheinlich wie bei den Versuchen von KEPPELER und THOMAS darauf, daß bei diesen Gläsern die Vorauslaugung bei gewöhnlicher Temperatur gegenüber der Heißauslaugung bei 97°

wenig ins Gewicht fällt. Es geht dies auch deutlich aus Bild 4 hervor, das den zeitlichen Verlauf der Auslaugung eines Glases der IV. hydrolytischen Klasse bei verschiedenen Temperaturen darstellt. Die Auslaugwerte bei 20° betragen nur etwa 5–10% der Werte bei 97° C. Wenn der parabelförmige Verlauf auch ohne die nach BERGER notwendige maximale Rührwirkung auftritt, so ist daraus zu schließen, daß die Abführung der Basen von der Glasoberfläche offenbar durch Konvektion und Diffusion in genügendem Maße vor sich geht, vielleicht weil die Grießschicht von 2,0 g am Boden des Auslaugungsgefäßes doch relativ dünn und durchlässig ist. Daß hier durch die Grießschicht tatsächlich keine entscheidende Beeinflussung der Basenauslaugung stattfindet und die Diffusion aus der Glasoberfläche im wesentlichen ausschlaggebend ist, dafür spricht auch unsere Feststellung, daß bei einer Verminderung der zu extrahierenden Grießmenge auf 0,100 g, d. h. $1/20$ der Normalmenge — so daß man praktisch einzeln liegende Glaskörnchen extrahiert — die Auslaugwerte im untersuchten Falle nur um etwa 10% anstiegen.

Bei den Gläsern der V. hydrolytischen Klasse dürften die Abweichungen vom parabelförmigen Auslaugungsverlauf darauf beruhen, daß die gelartige Diffusionsschicht durch den hier relativ hohen Alkaligehalt der Auslaugungsflüssigkeit wesentlich schneller abgebaut wird, so daß hier nicht mehr der reine Auslaugungsprozeß, sondern auch der überlagerte Auslösungsprozeß der gesamten Glassubstanz die Menge der in Lösung gehenden Basen wesentlich mitbestimmt, und zwar so, daß mit zunehmender Auslaugungszeit die Auslaugungswerte wesentlich höher liegen, als sie bei einem parabelförmigen Verlauf sein dürften. Der mehr geradlinige Verlauf bei Gläsern der I. und II. hydrolytischen Klasse könnte vielleicht so zu erklären sein, daß sich hier nur eine minimale Gelschicht ausbildet, die bald wieder in Lösung geht; vielleicht erfolgt dies periodisch, woraus sich der etwas wellige Verlauf der Auslaugungskurve erklären könnte. Andererseits ist nach gelegentlichen Ausführungen von H. GEFFCKEN bekannt, daß sich auch bei Verwitterungsversuchen die Boratgläser wesentlich anders verhalten als die gewöhnlichen Gläser, was ebenfalls auf wesentliche Unterschiede in der Beschaffenheit der oberflächlichen Gelschicht hindeutet. Um hier Klarheit zu erlangen, müssen noch weitere Versuche angestellt werden.

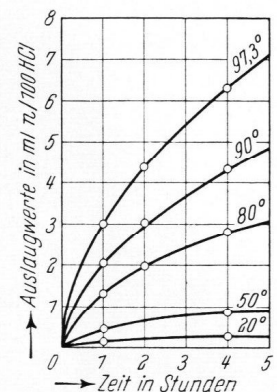


Bild 4. Zeitlicher Verlauf der Auslaugung bei verschiedenen Temperaturen für ein Glas der IV. hydrolytischen Klasse.

8. Zur Frage „Grießmethode“ oder „Oberflächenmethode“.

Die sog. Oberflächenmethoden sind natürlich dann am Platz, wenn man bei bestimmten Glasgegenständen direkt das hydrolytische Verhalten der technisch geformten, d. h. der zu benutzenden Oberfläche erfahren will. Die Vorzüge der Grießmethode sind dem gegenüber die folgenden:

1. Durch Untersuchung der frischen Bruchfläche mittels einer Grießmethode erfaßt man das hydrolytische Verhalten der Kernsubstanz des betreffenden Glases. Es ergibt sich also, welche Art von Glas in hydrolytischer Hinsicht vorliegt. Da die technisch geformte Oberfläche als Folge des Herstellungsvorgangs oder durch Kühlgase oder künstliche Verbesserungsmaßnahmen höchstens eine Verarmung, praktisch aber wohl nie eine Anreicherung an auslaugbaren Basen erfährt, ergibt sich nach den Grießmethoden die maximal mögliche Auslaugung des betreffenden Glases und damit eine Sicherheit — z. B. für das Glas eichfähiger Geräte, wie Thermometer, Aräometer und dergl. —, daß die so festgestellte Wasserbeständigkeit sich im Laufe der Zeit keinesfalls verschlechtern wird. Bei gutem hydrolytischen Verhalten, das nach einer Oberflächenmethode festgestellt wird, ist es andererseits fraglich, von welcher Dauerhaftigkeit dieses Verhalten bei der Benutzung des Glases ist.

2. Gegenüber den Oberflächenmethoden sind die Grießmethoden viel allgemeiner anwendbar, da sie weitgehend unabhängig sind von der Gestalt der zu untersuchenden Glaskörper. Bei den Oberflächenmethoden sind vergleichbare Feststellungen nur zu treffen, wenn man die Oberfläche des Prüflings ihrer Größe nach einigermaßen genau berechnen kann. Schon für zylindrische Flaschen ist dies nicht ganz einfach, um wieviel schwerer ist es für Glasbehältnisse, die von einfachen Formen stärker abweichen.

3. Die Prüfungen nach der vorliegenden Grießmethode sind wegen des relativ geringen Materialverbrauchs wiederholbar und damit auch kontrollierbar. Bei den Oberflächenmethoden ist der Prüfling, z. B. die

betreffende Flasche, nach einmaliger Untersuchung als Prüfobjekt verbraucht.

Aus den vorgenannten Gründen werden die Grießmethoden zur Bestimmung der Wasserbeständigkeit des Glases allgemein einen gewissen Vorzug vor den sog. Oberflächenmethoden haben, die insbesondere bei der Prüfung oberflächenbehandelter Gläser ihre Hauptanwendung finden.

9. Zusammenfassung.

Auf Grund eigener Untersuchungen und der Ergebnisse anderer Autoren wird dargelegt, daß es bei der Bestimmung der Wasserbeständigkeit des Glases nach dem deutschen Grießtitrationsverfahren DIN 12111 zur Erzielung einer besseren Reproduzierbarkeit der Prüfergebnisse notwendig ist, das bisherige Verfahren zu präzisieren. Im besonderen werden die Wichtigkeit einer möglichst einheitlichen Glaszerkleinerung und Absiebung des Glasgrießes, der nachteilige Einfluß einer Grießalterung, die Störungen durch einen Kohlensäuregehalt des Auslaugungswassers sowie einige Präzisionierungen des Heißauslaugungsprozesses und der titrimetrischen Ermittlung der ausgelaugten Basen aufgezeigt. Aus Bestimmungen des zeitlichen Verlaufes der Auslaugung ergibt sich, daß bei den Gläsern der III. und IV. hydrolytischen Klasse auch die Auslaugung beim Grießtitrationsverfahren zunächst weitgehend dem zuerst von KEPPELER und THOMAS festgestellten Parabelgesetz folgt; demgegenüber wurden bei Gläsern der I. und II., sowie der V. hydrolytischen Klasse stärkere Abweichungen beobachtet, deren Ursachen zum Teil noch geklärt werden müssen. Abschließend wird gezeigt, welche Vorzüge die Grießmethoden zur Bestimmung der Wasserbeständigkeit des Glases vor den sog. Oberflächenmethoden besitzen.

10. Schrifttum.

- [1] FISCHER, E. und TEPHOL, W.: Bestimmung der Lösungsalkalität an gekörntem Glas. Glastechn. Ber. 4 (1926/27) S. 137—142. Ergänzung: Sprechsaal 61 (1928) S. 847—848.
- [2] Vergl. u. a. WESSEL, H.: Die Bestimmung der hydrolytischen Klasse technischer Gläser nach dem Normblatt DIN 12111. Silikattechn. 2 (1951) S. 269—273.
- SIEDE, B.: Bestimmung der Wasserbeständigkeit von Glas, Vorschläge zur Änderung des genormten Prüfverfahrens. Silikattechn. 2 (1951) S. 331—332. [Ref. Glastechn. Ber. 25 (1952) S. 124.]
- [3] Vergl. hierzu die Zusammenstellung der Prüfverfahren in: THIENE, H.: Glas. Bd. 2. Jena: Fischer 1939.
- [4] BERGER, E., GEFFCKEN, H. und v. STÖSSER, K.: Zur Frage nach der Größe der Glasgrießoberfläche. Glastechn. Ber. 13 (1935) S. 301—325; 14 (1936) S. 441—456.
- [5] KEPPELER, G. und IPPACH, H.: Die Haltbarkeit von Gläsern im Natron-Kalk-Kieselsäure-System. Sprechsaal 60 (1927) S. 239—241, 261—264, 281—284, 297—300. [Ref. Glastechn. Ber. 5 (1927/28) S. 369.]
- [6] ENSS, J.: Untersuchungen über die Abhängigkeit der relativen Wasser-Angreifbarkeit des Glases von seiner chemischen Zusammensetzung. Glastechn. Ber. 5 (1927/28) S. 449—476, 509—520.
- [7] GEHLHOFF, G. und SCHMIDT, R.: Über Lagerung und Verpackung von Glaswaren. Sprechsaal 60 (1927) S. 336—340, 352—356.
- [8] REXER, E.: Kritische Untersuchung der Methoden zur Bestimmung der Angreifbarkeit von Gläsern. Keram. Rdsch. 38 (1930), hier S. 506. [Ref. Glastechn. Ber. 11 (1933) S. 35.]
- [9] Vergl. MOREY, G. W.: The properties of glass. New York: Reinhold 1938. S. 120. Vergl. auch 2. Aufl. 1954.
- [10] Vergl. v. HAHN, F. V.: Dispersoidanalyse. Die Methoden der Teilchengrößenbestimmung und ihre theoretischen Grundlagen. Dresden: Steinkopff 1928. S. 135. (Hdb. Kolloidwissenschaft, Bd. 3.)
- [11] SPÄTE, F.: Bericht über die Arbeiten der Unterkommission für chemische Angreifbarkeit des Glases im Fachausschuß I für Chemie und Physik des Glases. Glastechn. Ber. 6 (1928/29) S. 635—645.
- [12] KEPPELER, G. und THOMAS-WELZOW, M.: Die Zeitabhängigkeit des Wasserangriffes am Glas. Glastechn. Ber. 11 (1933) S. 205—208.
- [13] TAMMANN, G.: Über Anlauffarben von Metallen. Z. anorg. allg. Chem. 111 (1920) S. 78—89.
- [14] BERGER, E.: Grundsätzliches über die Angreifbarkeit von Gläsern. Glastechn. Ber. 14 (1936) S. 351—360.
- [15] BEATTIE, J. R.: The reaction between water and vitreous silicates. Trans. Faraday Soc. 49 (1953) S. 1059—1065. (26 960)