

DK 620.193.43:666.112.3

## Über die Angreifbarkeit von technischen Natron-Kalk-Gläsern durch Neutralsalzlösungen bei verschiedener Temperatur und verschiedener Wasserstoffionenkonzentration

Von ERNST WIEGEL, Braunschweig

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt, Braunschweig)

(Eingegangen am 14. April 1969)

Nach bereits mitgeteilten Untersuchungen über die Heißauslaugung von Silicatgläsern durch Neutralsalzlösungen im geschlossenen System bei 100 °C ergab sich auch bei niedrigeren Temperaturen von 75, 50 und 25 °C, daß die meisten der untersuchten technischen Natron-Kalk-Gläser, wie sie insbesondere als Flaschengläser in großen Mengen verwendet werden, durch solche Salzlösungen erheblich stärker angegriffen werden als durch Wasser.

Alle Neutralsalze der einwertigen Alkalimetalle, wie NaCl, KCl, RbCl, CsCl, mit Ausnahme des Lithiums bewirken besonders in höherer Konzentration einen Anstieg der durch die Basenabgabe des Glases jeweils gemessenen Auslaugwerte, dessen Ausmaß im übrigen von der chemischen Zusammensetzung des Glases abhängt. Außerdem erweist sich die erhöhte Auslaugung durch Neutralsalzlösungen als stark abhängig vom Bereich der Wasserstoffionenkonzentration, in dem der Auslaugungsvorgang verläuft.

In einer früheren Veröffentlichung [1] wurde über die Heißauslaugung von technischen Alkali-Kalk-Gläsern und Alkaliboratgläsern durch Neutralsalzlösungen berichtet. Entgegen den Literaturangaben hatten Bestimmungen der Auslaugungswirkung von Salzlösungen auf solche Gläser zu dem Ergebnis geführt, daß in vielen Fällen ihre Auslaugbarkeit und damit ihre chemische Angreifbarkeit z. B. durch konzentriertere KCl- oder NaCl-Lösungen bei Temperaturen um 100 °C erheblich höher liegt als durch Wasser von gleicher Temperatur.

Solche Untersuchungen über die chemische Resistenz von Silicatgläsern gegen Neutralsalzlösungen sind einerseits von erheblichem wissenschaftlichen Interesse für die Oberflächenchemie des Glases, andererseits sind sie praktisch wichtig für die Vielzahl von Flaschengläsern, insbesondere für die sogenannten Infusionsflaschen, wie sie in Krankenhäusern und Kliniken zur Aufbewahrung von Salzlösungen, d. h. von physiologischer Kochsalzlösung oder Ringer-Lösung [2], in großen Mengen benutzt werden. Durch die relativ hohe Temperatur von 120 °C bei der Sterilisierung der mit Salzlösungen gefüllten Flaschen und die dann meist relativ längere Aufbewahrungszeit bei niedriger Temperatur ist die gesamte Neutralsalzwirkung auf die Glaswandung nicht unerheblich. Als Folge dieser Angriffswirkung ist mit einer verstärkten Verunreinigung der wäßrigen Gefäßinhalte durch die in Lösung gehende Kieselsäure und andere Glasbestandteile zu rechnen. Außerdem sind bei ungepufferten Systemen, wie sie reine NaCl-Lösungen darstellen, infolge der erhöhten Basenabgaben der Glaswandung solcher Aufbewahrungsgefäße merkliche Verschiebungen des  $p_H$ -Wertes möglich, die bei Injektionsflüssigkeiten für den lebenden Organismus nicht unbeachtet bleiben dürfen.

Sowohl für die Infusionsflaschen wie für die Vielzahl der sonstigen Stand- und Aufbewahrungsflaschen aus Glas, wie sie in Wissenschaft und Technik benutzt werden, interessierte in diesem Zusammenhang auch das entsprechende Resistenzverhalten bei niedriger Temperatur, insbesondere bei Raumtemperatur. Die bisherigen Auslaugungsuntersuchungen mit Salzlösungen von 100 °C wurden daher durch entsprechende Feststellungen bei 75, 50 und 25 °C ergänzt.

Außerdem wurde der Einfluß der jeweiligen Wasserstoffionenkonzentration der Salzlösungen auf deren Angriffsvermögen gegenüber Glas untersucht, insbesondere nachdem sich bei der Glasauslaugung durch hochverdünnte Säuren [3] infolge relativ geringer  $p_H$ -Verschie-

bungen starke Änderungen der Auslaugwerte ergeben hatten.

### 1. Zum benutzten Untersuchungsverfahren

Bei diesen Glasuntersuchungen handelt es sich um Auslaugungen im geschlossenen System, bei dem sich also die ausgelaugten Glasbestandteile während des Auslaugungsvorgangs im Auslaugungsmittel anreichern. Es ist dies bei der praktischen Benutzung von Flaschen- und Apparategläsern der meist vorliegende Fall, der daher besonders interessiert. Im Gegensatz dazu handelt es sich z. B. bei der Verwitterung von Gläsern an der freien Atmosphäre meist um ein offenes System, bei dem infolge der Wegführung der ausgelaugten Bestandteile chemisch andere Verhältnisse vorliegen.

Wie bei den erwähnten früheren Arbeiten wurde auch hier als Versuchsmethode eine modifizierte Form des deutschen Gießtitrationsverfahrens zur Bestimmung der Wasserbeständigkeit des Glases nach DIN 12 111 [4] benutzt. Als Maß der Auslaugbarkeit bzw. der Angreifbarkeit diente die Menge der aus der Glasoberfläche hydrolytisch abgespaltenen und in Lösung gegangenen freien Basen, mit deren Zunahme auch die Menge der gelösten Kieselsäure und andere Glasbestandteile ansteigt. Die freien Basen werden durch Mikrotitration mittels Salzsäure bestimmt.

Das Glas gelangt bei diesen Untersuchungen jeweils in Form von frisch hergestelltem Glasgrieß der Siebfraction 0,315 bis 0,50 mm Maschenweite zur Anwendung. Da Verunreinigungen des Glasgrießes durch Metallspuren [5], wie insbesondere Kupfer, Zink, Zinn und Aluminium, die Basenabgabe bei der Auslaugung erheblich verändern können, wurde die Siebung des zerkleinerten Glases auf Sieben aus VA-Stahl vorgenommen, bei deren Benutzung sich die geringsten Störungen ergaben. Durch Waschen des Glasgrießes mit Aceton und nachfolgendes Trocknen bei 80 °C wurde der anhaftende feine Glasstaub beseitigt.

Als Auslaugmittel wurden verschieden konzentrierte Neutralsalzlösungen — neben Wasser für Vergleichszwecke — benutzt. Hierbei ist zu beachten, daß auch Lösungen von analytisch reinen Präparaten [6] z. B. von KCl p. a. oder NaCl p. a., mit neutralem Wasser vielfach nicht einen  $p_H$ -Wert von 7,0 ergeben, wie er theoretisch der Neutralität entsprechen würde. Man schreibt dies den in den Kristalliten oft noch enthaltenen Mutterlaugegeresten zu, die in solchen Fällen offenbar nicht von neutraler Reaktion sind. Da andererseits auch hoch gereinigtes Wasser in Form von Quarzbidestillat infolge zäh festgehaltener  $CO_2$ -Reste noch nach langem Aus-

Tabelle 1. Basenabgabe eines Infusionsflaschenglases der III. hydrolytischen Klasse bei Auslaugung mit Wasser, KCl- und NaCl-Lösungen verschiedener Temperatur in Kieselglasgefäßen

Titrationwerte der von 0,50 g Normalglasgrieß an 25,0 ml Flüssigkeit abgegebenen Basen, gemessen in ml  $\frac{m}{100}$  HCl.

Lösung	Temperatur in °C				
	100 (16 h)	75 (16 h)	50 (16 h)	25 (16 h)	25 (64 h)
H <sub>2</sub> O	2,14	0,72	0,24	0,12	0,16
$\frac{m}{100}$ KCl	1,78	0,98	0,36	0,14	0,30
$\frac{m}{10}$ KCl	3,88	2,60	0,90	0,22	0,70
$\frac{m}{1}$ KCl	10,76	6,54	1,56	0,26	0,82
3 m KCl	7,48	5,46	1,72	0,30	0,86
$\frac{m}{100}$ NaCl	2,06	0,70	0,24	0,14	0,26
$\frac{m}{10}$ NaCl	2,84	1,82	0,56	0,18	0,46
$\frac{m}{1}$ NaCl	10,02	6,0	1,06	0,22	0,58

kochen in Kieselglasgefäßen meist nicht genau neutral reagiert, sondern einen p<sub>H</sub>-Wert von 5 bis 6 zeigt, wurden die bei diesen Untersuchungen benutzten Neutralsalzlösungen und das Vergleichswasser durch minimale Säure- bzw. Laugenzugaben stets auf den Ausgangsp<sub>H</sub>-Wert 5,3 bzw. 5,5 eingestellt. Dies geschah kolorimetrisch durch Benutzung eines Methylrotindikators, mit dessen Hilfe die Auslaugflüssigkeit auf den gleichen Farbton wie eine mit gleichem Indikatorzusatz versehene Pufferlösung von bekanntem p<sub>H</sub>-Wert gebracht wurde. Im Falle der Salzlösung ist hierbei der sogenannte Salzfehler [7] noch so gering, daß er für die hier mitgeteilten Untersuchungsergebnisse nicht ins Gewicht fällt.

Die Auslaugung selbst wurde stets im Thermostaten unter langsamem Schütteln des in Kieselglaskölbchen befindlichen Reaktionsgemisches vorgenommen. Durch die Schüttelbewegung ergaben sich besonders bei der Auslaugung mit konzentrierteren Salzlösungen — wahrscheinlich durch Vermeidung von Konzentrations-schichtungen — erheblich gleichmäßigere Auslaugwerte.

Da die zu den Auslaugversuchen verwendeten Extraktionskölbchen aus Kieselglas infolge einer geringen Löslichkeit dieses Werkstoffes kein völlig inertes Material darstellen, wurden zur Erkennung bzw. Ausschaltung störender Einflüsse der so in Lösung gehenden Kieselsäure besonders bei Versuchen mit Laugenzugabe, aber auch bei anderen Auslaugungen im alkalischen Bereich anstelle der Kieselglasgefäße kleine Erlenmeyer-Kolben aus Polypropylen benutzt.

Tabelle 2. Basenabgabe eines Infusionsflaschenglases der III. hydrolytischen Klasse bei Auslaugung mit Wasser und KCl-Lösungen von verschiedener Temperatur in Gefäßen aus Polypropylen (PP) bzw. Kieselglas (Q)

Titrationwerte der von 0,50 g Normalglasgrieß an 25,0 ml Flüssigkeit abgegebenen Basen, gemessen in ml  $\frac{m}{100}$  HCl.

Lösung	Temperatur in °C						
	98 (16 h)		75 (16 h)	50 (16 h)		25 (16 h)	25 (64 h)
	PP	Q	PP	PP	Q	PP	PP
H <sub>2</sub> O	2,17	2,28	0,83	0,26	0,28	0,12	0,14
$\frac{m}{100}$ KCl	1,78	1,82	0,87	0,33	0,31	0,12	0,16
$\frac{m}{10}$ KCl	3,32	2,96	2,21	0,81	0,82	0,14	0,58
$\frac{m}{1}$ KCl	9,62	9,70	5,72	1,60	1,52	0,21	0,74
3 m KCl	9,77	8,26*)	5,94	1,88	1,84	0,24	0,86

\*) mit weißer Trübung.

## 2. Glasauslaugung durch Neutralsalzlösungen bei verschiedener Temperatur

Viele technische Natron-Kalk-Gläser der III. und IV. hydrolytischen Klasse — nach DIN 12111 — zeigen bei einer 100 °C-Heißauslaugung durch Neutralsalzlösungen mit zunehmender Salzkonzentration nach Durchlaufen eines Minimums bei  $\frac{1}{100}$  bis  $\frac{1}{10}$  molaren Lösungen ein Ansteigen der Basenabgabe bis zu maximalen Beträgen im Konzentrationsbereich von  $\frac{1}{1}$  Molarität und höher. Dieser Salzeffekt tritt mit zunehmender Auslaugzeit meist ausgeprägter in Erscheinung. Bei einem Infusionsflaschenglas, dessen chemische Zusammensetzung in Tabelle 5 unter Nr. 1 mitgeteilt ist, wurden z. B. nach 16stündiger Auslaugung mit  $\frac{m}{1}$  KCl-Lösung bei 100 °C die 5fache Alkaliabgabe festgestellt wie unter gleichen Bedingungen mit reinem Wasser. Am gleichen Glas wurden nun zur Erfassung der Temperaturabhängigkeit dieser auffallenden Neutralsalzwirkung entsprechende Auslaugversuche bei 75, 50 und 25 °C vorgenommen. Ihre Ergebnisse bei Verwendung verschieden konzentrierter KCl- und NaCl-Lösungen sind in Tabelle 1 verzeichnet und für die KCl-Lösungen in Bild 1 grafisch dargestellt. Wenn auch die Basenabgaben bei 50 und 25 °C als Folge der niedrigeren Temperatur, absolut genommen, erheblich kleiner sind als die entsprechenden Werte bei 100 °C, so erreichen sie doch für  $\frac{m}{1}$  KCl-Lösung auch bei 50 °C nach 16 h den 6fachen Betrag. Während bei 25 °C nach der gleichen Zeit die Unterschiede noch geringer sind, steigen sie aber, wie aus Tabelle 1 ersichtlich, nach 64 h ebenfalls auf den 5fachen Betrag des Wasserwertes an.

Die erhöhte Auslaugbarkeit eines solchen Glases durch konzentriertere Neutralsalzlösungen ist also nicht auf den Temperaturbereich um 100 °C beschränkt. Vielmehr ergibt sich bei 75, 50 und 25 °C, wie Bild 1 zeigt,

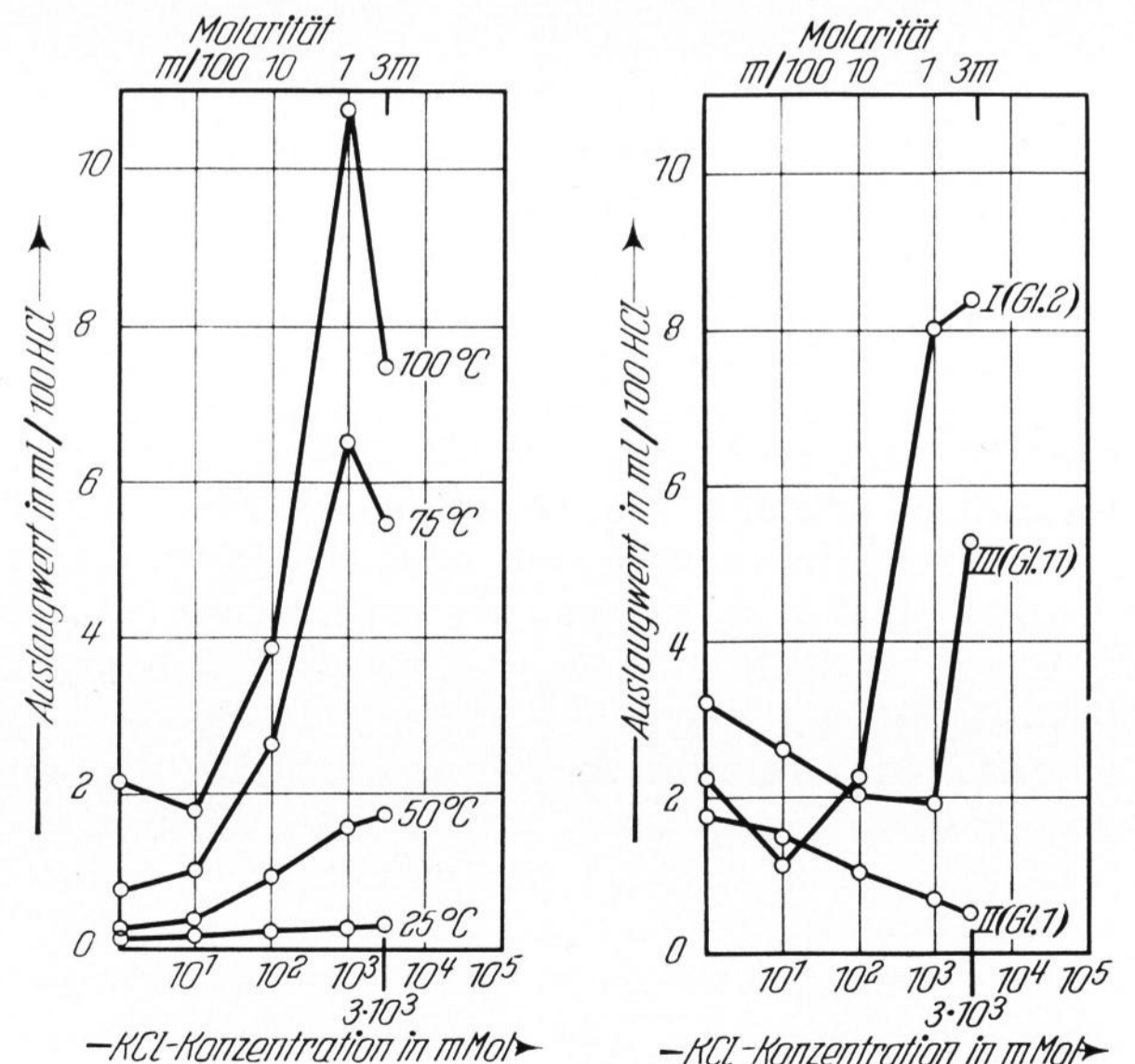


Bild 1. Temperaturabhängigkeit der Auslaugung eines Natron-Kalk-Glases durch Kaliumchlorid-Lösungen mit verschiedener Konzentration (0,50 g Normal-Glasgrieß/25 ml).

Bild 2. Angreifbarkeit von Tonerde-Natron-Kalk-Gläsern durch Kaliumchlorid-Lösungen mit verschiedener Konzentration bei 100 °C (0,50 g Normal-Glasgrieß/25 ml).

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalte: I: 1,94%; II: 7,04%; III: 5,31%.

Tabelle 3. Auslaugwerte eines Infusionsflaschenglases der III. hydrolytischen Klasse bei Auslaugung mit verschiedenen 1,0 m Neutralsalzlösungen in Gefäßen aus Kieselglas. Titrationswerte der von 0,50 g Normalglasgrieß an 25,0 ml Flüssigkeit abgegebenen Basen, gemessen in ml  $n/_{100}$  HCl.

Lösung	Temperatur in °C		
	98 (16 h)	50 (16 h)	25 (64 h)
H <sub>2</sub> O	2,28	0,28	0,14
$m/_{1}$ LiBr	2,30	0,20	0,14
$m/_{1}$ NaCl	7,85	0,68	0,29
$m/_{1}$ NaBrO <sub>3</sub>	7,90	0,56	—
$m/_{1}$ KCl	9,62	1,52	0,69
$m/_{1}$ KBr	8,95	1,46	0,73
$m/_{1}$ KJ	8,24	1,57	0,70
$m/_{1}$ KNO <sub>3</sub>	9,01	1,31	0,61
$m/_{1}$ RbCl	9,48	1,45	0,64
$m/_{1}$ CsCl	9,08	0,93	0,45
$m/_{1}$ CsBr	8,59	0,94	—

auch im Gebiet kleinerer Salzkonzentrationen von  $1/_{100}$  bis  $1/_{10}$  Molarität bereits ein stetiges Ansteigen der Auslaugwerte, wogegen bei 100 °C ein Minimum der Auslaugung deutlich in Erscheinung tritt. Praktisch ist dieses Verhalten bei niederen Temperaturen insoweit wichtig, als bei der Aufbewahrung verdünnter Salzlösungen in Gefäßen aus solchen Glassorten auch bei Raumtemperatur mit einem wesentlich stärkeren Angriff auf die Wandung gerechnet werden muß als bei Einwirkung von Wasser. Wie die in Tabelle 1 für NaCl-Lösungen angegebenen Werte zeigen, weist das untersuchte Glas auch gegenüber solchen Neutralsalzlösungen des Natriums erhöhte Auslaugbarkeit auf.

Um den möglichen Einfluß der kleinen Kieselsäuremengen, die aus der Wandung der zur Extraktion benutzten Kieselglaskölbchen in Lösung gehen, zu erfassen bzw. zu berücksichtigen, wurden die vorstehenden Auslaugversuche mit KCl-Lösungen verschiedener Temperatur an einem anderen, sehr ähnlichen Infusionsflaschenglas — Nr. 6 der Tabelle 5 — auch in Extraktionsgefäßen aus Polypropylen vorgenommen. Die bei 98, 50 und 25 °C erhaltenen Auslaugwerte sind in Tabelle 2 verzeichnet; die bei den Parallelversuchen in Kieselglaskölbchen bestimmten Werte sind mit angegeben. Wie ein Vergleich dieser Zahlenwerte zeigt, ergeben sich die stark erhöhten Auslaugwerte mit konzentrierten KCl-Lösungen sowohl in Kieselglas wie in Polypropylen. Bis zu  $1/_{1}$  molarer KCl-Konzentration dürfte daher der Einfluß der aus der Kieselglaswandung in Lösung gehenden Kieselsäure nur geringfügig sein. Lediglich für die sehr konzentrierten 3m-KCl-Lösungen liegen die in Polypropylen erhaltenen Werte gelegentlich höher als die Werte in Kieselglas, so daß sich kein Abfall dieses Auslaugwertes gegenüber der Auslaugung in  $m/_{1}$  KCl-Lösung ergibt. In diesem Fall könnte Kieselsäure, die aus der Kieselglaswandung stammt, zu einer früheren Erreichung der Löslichkeitsgrenze und damit zur Hemmung der Glasauslaugung beigetragen haben, zumal tatsächlich zu beobachten ist, daß bei diesen Salzkonzentrationen in der Auslaugflüssigkeit häufig Ausscheidungen in Form von Trübungen auftreten.

Für das gleiche Glas — Nr. 6 der Tabelle 5 — sind in Tabelle 3 die Auslaugwerte mit Neutralsalzlösungen verschiedener Alkalimetalle zusammengestellt. Sie zeigen, daß außer den Kaliumsalzen KCl, KBr, KJ, KNO<sub>3</sub> und Natriumsalzen, wie NaCl und NaBrO<sub>3</sub>, auch  $1/_{1}$  molare

Lösungen von Rubidium- und Caesiumchlorid bei 98, 50 und bei 25 °C einen erheblich stärkeren Angriff auf solche Gläser bewirken als Wasser und zwar etwa von der gleichen Größe wie die Kaliumsalzlösungen. Ein abweichendes Verhalten unter diesen Salzen der einwertigen Alkalien ergibt sich nur für die Lithiumsalze, die wie das hier benutzte Lithiumbromid — von Suprapureinheit — im gesamten Konzentrationsbereich meist

Tabelle 4. Basenabgabe verschiedener Flaschengläser an Kaliumchloridlösungen bzw. Wasser bei 100 °C

Titrationswerte der von 0,50 g Normalglasgrieß an 25,0 ml  $m/_{10}$  KCl und  $m/_{1}$  KCl bzw. H<sub>2</sub>O nach 16 h abgegebenen Basen, gemessen in ml  $n/_{100}$  HCl.

Glassorte	DIN-wert	Hydrolytische Klasse nach DIN 12111	H <sub>2</sub> O	$m/_{10}$ KCl	$m/_{1}$ KCl	E
1. Ballonglas grün*)	0,48	III	0,88	0,40	0,34	0,39
2. Infusionsflaschenglas*)	0,56	III	1,10	1,11	4,00	3,64
3. Infusionsflaschenglas*)	0,58	III	1,02	1,94	5,37	5,15
4. Infusionsflaschenglas*)	0,62	III	1,32	0,90	3,83	2,90
5. Infusionsflaschenglas*)	0,63	III	1,09	1,09	4,55	4,18
6. Infusionsflaschenglas*)	0,74	III	1,25	1,37	4,70	3,76
7. Medizin.-flaschenglas*)	0,75	III	1,64	1,07	5,15	3,14
8. Flaschenglas grün*)	0,77	III	1,14	0,76	1,77	1,55
9. Flaschenglas braun	0,79	III	1,28	0,94	3,96	3,09
10. Flaschenglas braun	1,02	IV	1,49	1,12	4,55	3,05
11. Infusionsflaschenglas*)	1,18	IV	1,61	1,01	0,95	0,59
12. Flaschenglas braun	1,61	IV	2,18	1,23	3,53	1,69
13. Flaschenglas weiß	2,11	V	2,84	2,10	6,60	2,32
14. Flaschenglas weiß	2,23	V	3,63	2,56	7,29	1,98
15. Flaschenglas braun	2,66	V	4,00	1,93	4,88	1,22

\*) Chemische Zusammensetzung siehe Tabelle 5.

Tabelle 5. Chemische Zusammensetzung der wichtigsten hier untersuchten Flaschengläser in Mol-%

Oxid	Glassorte der Tabelle 4 Nr.					
	1	2	3	6	7	11
SiO <sub>2</sub>	66,90	72,46	67,18	72,50	72,80	66,28
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,39	1,94	2,41	1,91	1,02	7,04
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,59	0,05	0,06	0,03	0,07	0,96
CaO	11,22	12,20	9,09	11,09	9,90	3,49
BaO	—	0,002	2,78	0,004	0,77	0,15
MgO	1,08	0,03	0,21	0,18	1,63	2,17
Na <sub>2</sub> O	11,32	11,72	12,5	13,6	13,02	17,0
K <sub>2</sub> O	1,34	1,34	3,45	0,42	0,45	0,16
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	0,002	2,00	—	0,002	1,78
TiO <sub>2</sub>	0,20	0,08	0,10	0,07	0,09	0,09
ZnO	—	—	—	—	—	0,71
MnO	0,63	—	—	—	0,003	—
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	0,03	—
SO <sub>3</sub>	—	0,26	0,19	—	0,28	0,11

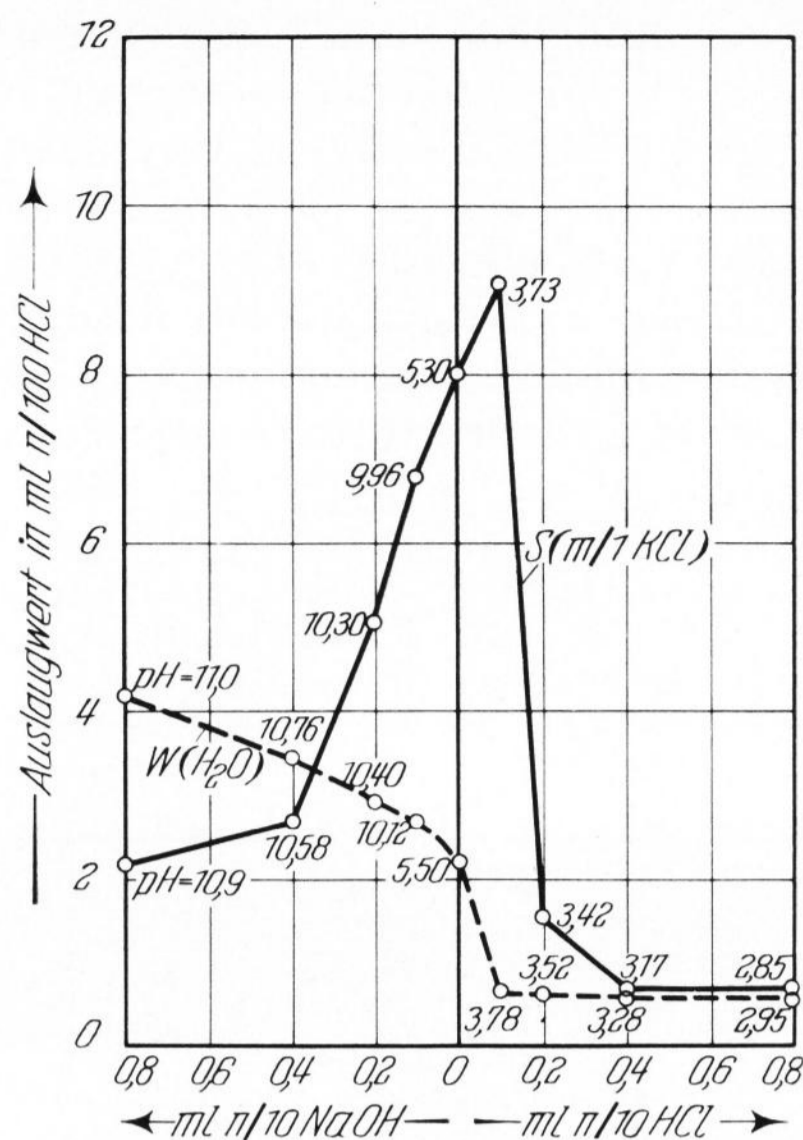


Bild 3. Heißauslaugung eines Natron-Kalk-Glases durch  $m/1$  Kaliumchloridlösung (S) bzw. durch Wasser (W) von  $100^\circ\text{C}$  bei verschiedener Säure- bzw. Laugenvorgabe ( $0,50\text{ g Normal-Glasgrieß}/25\text{ ml}$ ).

In den Diagrammpunkten sind die jeweils gemessenen Ausgangs-pH-Werte eingetragen.

nur Herabsetzungen bzw. keine oder nur geringe Erhöhungen der Auslaugwerte erkennen lassen, auf deren Ursache noch im letzten Abschnitt dieser Arbeit eingegangen wird.

### 3. Neutralsalzwirkung bei verschiedener chemischer Glaszusammensetzung

Die Beeinflussung der Glasauslaugung durch gelöste Neutralsalze ist — abgesehen von Art und Konzentration der Salzlösung — abhängig von der chemischen Zusammensetzung des Glases. Die hierdurch bedingten Unterschiede, wie sie bei mehr als 70 technischen Natron-Kalk-Gläsern festgestellt wurden, sind in Tabelle 4 für eine repräsentative Auswahl von 15 dieser Gläser aufgeführt, die der III. bis V. hydrolytischen Klasse angehören. Es sind die 16 h Auslaugwerte bei  $100^\circ\text{C}$  in Wasser,  $m/10$  KCl und  $m/1$  KCl angegeben; die Tabelle enthält außerdem die Auslaugwerte nach DIN 12111, die hierdurch bestimmte hydrolytische Klasse sowie in der letzten Spalte als Maß der Salzempfindlichkeit E des betreffenden Glases das Verhältnis der 16 h- $100^\circ\text{C}$ -Auslaugwerte A in  $m/1$  KCl-Lösung und in Wasser.

$$E = \frac{A_{m/1\text{ KCl}}}{A_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (1)$$

Aus dem Quotienten E, der zwischen 0,39 und 5,1 liegt, geht die starke Abhängigkeit dieses Salzeffektes von der Glassorte, d. h. von der Glaszusammensetzung hervor. Andererseits ist aus den Auslaugwerten für  $m/10$  KCl-Lösung ersichtlich, daß in solchen verdünnten Salzlösungen bei  $100^\circ\text{C}$ -Auslaugung häufig kleinere Auslaugwerte als in Wasser auftreten, was allerdings nicht für niedere Temperaturen gilt.

Ein stärker abweichendes Verhalten in Richtung einer höheren Salzresistenz wurde bei den Gläsern Nr. 1 und Nr. 11 der Tabelle 4 und 5 festgestellt. Die Auslaugwerte dieser Gläser in Abhängigkeit von der KCl-Konzentration sind daher in Bild 2 als Kurven II bzw. III den entsprechenden Werten eines typischen Natron-

Kalk-Glases — Glas Nr. 2 der Tabelle 5 — in Kurve I gegenübergestellt. Bei Glas Nr. 11 (Kurve III) erfolgt erst in 3 m KCl-Lösung, d. h. bei recht hoher Salzkonzentration, ein Anstieg der Angreifbarkeit, während Glas Nr. 1 (Kurve II) bei allen Salzkonzentrationen nur einen Abfall der Auslaugwerte erkennen läßt.

Eine Erklärung für dieses Verhalten ergibt sich aus der chemischen Zusammensetzung dieser Gläser, die in Tabelle 5 unter Nr. 1 bzw. Nr. 11 angegeben sind. Gegenüber den anderen Gläsern fällt ihr hoher  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt auf, so daß es sich hier schon mehr um Tonerde-Natron-Kalk-Gläser handelt. Daß ein Tonerdegehalt die Auslaugbarkeit solcher Gläser durch Wasser herabsetzt, ist bekannt und insbesondere in einer Untersuchung von SCHRÖDER [8] über die Bildung reflexvermindernder Schichten durch Elektrolytauslaugung eines Spiegelglases nachgewiesen worden. Bei diesen Versuchen wurde allerdings die Elektrolytlösung selbst mit der Al-Komponente versetzt, wobei sich eine kolloiddisperse Verteilung dieses Zusatzes als wesentlich für seine Inhibitorwirkung herausstellte. Das Verhalten der hier untersuchten Gläser Nr. 1 und Nr. 11 zeigt, daß offenbar auch durch das aus dem Glas selbst ausgelaugte Aluminium die Auslaugbarkeit durch Neutralsalzlösungen in zunehmendem Maße herabgesetzt wird und daß demgemäß durch systematische Anhebung des Tonerdegehaltes eines solchen Glases eine erhöhte Resistenz gegen Neutralsalzlösungen erreicht werden dürfte.

Das von SCHRÖDER untersuchte Spiegelglas war ein Alkali-Kalk-Glas der Zusammensetzung (in %):  $72\text{ SiO}_2$ ,  $14\text{ CaO}$ ,  $12,5$  Alkali und  $0,8$  Sesquioxid, also ein Glas, das den hier untersuchten Natron-Kalk-Gläsern chemisch sehr nahe steht. Es zeigte demgemäß auch in NaCl-Lösungen von  $\text{pH } 7,3$  eine mit steigender Salzkonzentration zunehmende Angreifbarkeit, die in geringem Maße allerdings auch für Lithiumchloridlösungen festgestellt wurde.

### 4. Abhängigkeit der Elektrolytwirkung vom $\text{pH}$ -Bereich der Gesamtauslaugung

Nachdem sich bei früheren Untersuchungen [3] über die Heißauslaugung von Natron-Kalk-Gläsern durch Wasser mit minimalen Säurezugaben, d. h. durch hochverdünnte Säuren, eine starke Abhängigkeit der Auslaugwerte von der Ausgangswasserstoffionenkonzentration ergeben hatte, war es von besonderem Interesse, wie sich die Auslaugung durch Neutralsalzlösungen bei solchen  $\text{pH}$ -Verschiebungen ändern würde. Entgegen den allgemeinen Erwartungen hatte sich herausgestellt, daß solche Natron-Kalk-Gläser an hochverdünnte Säuren erheblich geringere Basenmengen abgeben als an Wasser. Außerdem zeigte sich, daß bei einer solchen Glasbehandlung in schwach saurem Milieu von  $\text{pH} = 3$  bis 4 eine sogenannte Vergütung der Glasoberfläche stattfindet, die sich mit zunehmender Auslaugzeit verstärkt. Dieses veränderte Verhalten, auf dessen Ursache im folgenden Abschnitt noch eingegangen wird, tritt besonders bei einer zweiten Auslaugung solcher Glasoberflächen in Erscheinung, derart, daß sich dann dieses Glas als von größerer Wasserbeständigkeit erweist als das unbehandelte oder das nur mit Wasser vorausgelaugte Glas.

Bei der Heißauslaugung der Neutralsalzlösungen interessiert in diesem Zusammenhang nicht nur der Einfluß eines durch geringe Säurezugaben erniedrigten

$p_H$ -Ausgangswertes, sondern umgekehrt auch die Auswirkung einer  $p_H$ -Erhöhung, wie sie durch Zugabe geringer Basenmengen zu verwirklichen ist.

Für ein typisches Natron-Kalk-Glas der III. hydrolytischen Klasse (Tabelle 3, Nr. 2) sind die Ergebnisse solcher Auslaugversuche mit  $m/1$  KCl-Lösung bei abgestufter Säure- bzw. Laugenzugabe in Bild 3 Kurve S grafisch dargestellt. Während die Abszisse vom Nullpunkt rechts die Säurezugaben, links die Laugenzugaben zeigt, sind die unter diesen Ausgangsbedingungen ausgelagten Basenmengen in Form ihrer Säuretitrationwerte auf der Ordinate abgetragen. Aus dem Verlauf der Kurve S rechts der Ordinate ist ersichtlich, daß das Auslaugvermögen einer solchen konzentrierteren Salzlösung durch Zugabe kleinerer Säuremengen sehr stark, d. h. hier um mehr als 90%, erniedrigt wird. Nach der alkalischen Seite — d. h. links der Ordinate — ergibt sich aus der gleichen Kurve die interessante Feststellung, daß nicht nur bei Erhöhung, sondern auch bei Erniedrigung der Ausgangs-H-Ionenkonzentration eine Herabsetzung der Neutralsalzauslaugung solcher Natron-Kalk-Gläser eintritt, so daß auf diese Weise bei einem Ausgangs- $p_H$ -Wert von etwa vier maximale Auslaugwerte erhalten werden.

Zur Frage der jeweils wirksamen H-Ionenkonzentration sei darauf hingewiesen, daß im geschlossenen System die zugegebene Säuremenge durch die beim Auslaugungsvorgang frei werdenden Basen natürlich fortschreitend neutralisiert wird. Durch den Säurezusatz werden also nur die elektronisch bestimmten Ausgangs- $p_H$ -Werte festgelegt. Stark erniedrigte Auslaugwerte ergeben sich dann, wenn infolge ausreichender Säurevorgabe der gesamte Auslaugungsvorgang noch im schwach sauren Bereich, d. h. von  $p_H = 3$  bis etwa  $p_H = 6$  vor sich geht und demgemäß der alkalische Bereich bei  $p_H = 7,0$  nicht erreicht wird; die ausgelagte Basenmenge wurde in diesen Fällen durch Rücktitration der überschüssigen Säure bestimmt.

Im Hinblick auf die absolute Größe der  $p_H$ -Werte von Salzlösungen in dem sauren Bereich sei erwähnt, daß bei wäßrigen Säuren durch Neutralsalzzusatz eine Aciditätszunahme stattfindet. Wie SCHWABE [9] fand, nimmt diese  $p_H$ -Erniedrigung durch Neutralsalz etwa linear mit der Salzkonzentration zu und ist um so größer, je kleiner der Ionenradius des Salzkations ist. In der Reihe Li, Na, K nimmt dieser Effekt ab; er hat jedoch für die hier mitgeteilten Feststellungen keine entscheidende Bedeutung, müßte aber bei genauen  $p_H$ -Messungen berücksichtigt werden.

Maximalwerte der Auslaugung, wie sie den Bereich des Maximums der Kurve S darstellen, ergeben sich dann, wenn dieser Vorgang bei nur sehr geringer Acidität z. B.  $p_H = 4$  beginnt, infolge der Basenabgabe des Glases aber bald im alkalischen  $p_H$ -Gebiet verläuft. Wird schließlich der Ausgangs- $p_H$ -Wert durch geringe Laugenvorgabe schon zu Beginn der Auslaugung in den alkalischen Bereich verlegt, so nimmt jetzt, wie der linke Teil der Kurve S in Bild 3 zeigt, mit zunehmender Anfangsalkalität die Menge der auslaugbaren Basen ab, die Glasauslaugung durch Elektrolytlösungen wird hier durch die steigende Alkalimenge offensichtlich in zunehmendem Maße gehemmt. Daß diese unerwartete Basenwirkung nur durch die besonderen Auslaugbedingungen in der Neutralsalzlösung verursacht ist, geht aus dem Verlauf der Kurve W hervor, welche die Ergebnisse

der gleichen Auslaugversuche mit Wasser an Stelle der Neutralsalzlösung zeigt.

Wie aus dem Zusammenlaufen der Kurven S und W im Gebiet relativ größerer Säurezugaben hervorgeht, werden die hohen Auslaugwerte in  $m/1$  KCl-Lösungen durch die — absolut genommen geringen — Säuremengen im Endeffekt auf den Betrag erniedrigt, der in angesäuertem Wasser erhalten wird. Die gleiche Feststellung ergab sich auch bei vielen anderen Natron-Kalk-Gläsern, die in dieser Weise untersucht wurden. Durch die zugesetzten H-Ionen wird also die starke Erhöhung der Glasauslaugung durch den Salzanteil, spezieller die entsprechenden Kationen, völlig unterdrückt.

Ein anderes Bild ergibt der Vergleich der Auslaugkurven S und W im alkalischen Bereich. Entgegen dem Abfall der Auslaugwerte in der Neutralsalzlösung (S) steigen die Auslaugwerte in Wasser (W) erwartungsgemäß mit zunehmender Anfangsalkalität an. Diese Gegenläufigkeit der beiden Kurven kann nur durch die Existenz und die Auswirkung von Löslichkeits- bzw. Absorptionsgleichgewichten in den beiden verschiedenen Auslaugflüssigkeiten erklärt werden, wobei nicht nur die gelöste Kieselsäure, sondern auch andere gelöste Glasbestandteile als Inhibitoren, d. h. lösungshemmend, wirken.

### 5. Neutralsalzwirkung als Folge erhöhter Kieselsäurelöslichkeit

Es ist bekannt, daß der Glasangriff durch saure bzw. alkalische wäßrige Medien nach zwei grundsätzlich verschiedenen Reaktionsmechanismen vor sich geht, die in typischer Form nur im offenen System, d. h. bei dauernder Wegführung der Reaktionsprodukte auftreten. Diese verschiedenen Reaktionsmöglichkeiten, die sich auch in einer hohen Säurebeständigkeit solcher Silicatgläser bei nur mäßiger Laugenbeständigkeit dokumentieren, sind darauf zurückzuführen, daß der wäßrige Angriff bei saurer bis neutraler Reaktion nur die Herauslösung bestimmter Glasanteile aus der Glasoberfläche, d. h. die Auslaugung vorwiegend der Alkalien unter Bildung einer kieselsäurereichen Gelschicht bewirkt, während in stärker alkalischem Milieu extrem die gesamte Glassubstanz durch Auflösung abgetragen wird. In den meisten praktischen Fällen handelt es sich um Überlagerungen dieser beiden Vorgänge, nämlich des partiellen Vorgangs der Auslaugung und des totalen Vorgangs der Abätzung. SCHRÖDER [8] konnte an einem Spiegelglas durch Verfolgung der Änderung des Brechungsindex einerseits und der Gewichtsveränderung andererseits das Fortschreiten dieser Vorgänge getrennt verfolgen und die Dicke der Auslaugungsschicht zu 1 bis  $1 \cdot 10^{-5}$  cm bestimmen.

Da für die Auslaugung in saurem bis neutralem Medium Diffusionsvorgänge durch die sich zunächst verstärkende Schutzschicht geschwindigkeitsbestimmend sind, gilt — wie KEPPLER und THOMAS-WELZOW [10] an derartigen Natron-Kalk-Gläsern feststellten — für die ausgelagte Menge  $S \sim \sqrt{t}$ . Nach neueren Berechnungen von BEATTIE [11], ŽAGAR und SCHILLMÖLLER [12] wird diese Diffusionsgleichung in der heutigen Literatur, z. B. bei HOLLAND [13], in der ausführlicheren Form

$$S = 2 c_0 \cdot \sqrt{\frac{D t}{\pi}} \quad (2)$$

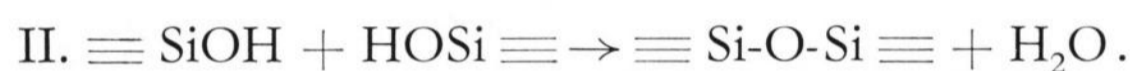
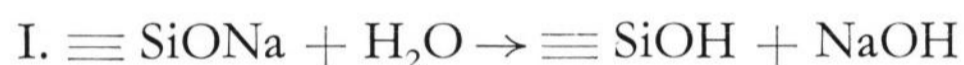
angegeben, worin S die auf die Oberflächeneinheit bezogene gelöste Substanz, t die Auslaugzeit, D der maß-

gebende Diffusionskoeffizient und  $c_0$  die Ausgangskonzentration der Substanz in dem Glas bedeuten. Demgegenüber folgen die reinen Auflösungsvorgänge im alkalischen Gebiet, wie BERGER [14] fand, bei ausreichender Wegführung der Reaktionsprodukte, einem linearen Zeitgesetz der Form  $S = K \cdot t$  mit  $K = \text{konst.}$ , während die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit durch das ARRHENIUSsche Gesetz

$$v = A \cdot e^{-Q/R \cdot T} \quad (3)$$

gegeben ist.  $Q$  ist hierbei die zur Spaltung der Si-O-Si-Bindungen des Silicatgerüsts notwendige Aktivierungsenergie, die zuerst von GEFFCKEN und BERGER [15] bestimmt wurde und deren Betrag von durchschnittlich 18,5 cal die relative Langsamkeit der alkalischen Auflösung von Quarz bzw. Silicaten im Temperaturbereich von 20 bis 100 °C verständlich macht.

Zur Bildung der oberflächlichen Kieselgelschicht in saurem bzw. neutralem Medium kommt es dadurch, daß die Alkalisilicate unter Einwirkung der Wassermoleküle eine hydrolytische Abspaltung (I) der dann ausdiffundierenden Basen unter Bildung von Silanolgruppen  $\equiv \text{SiOH}$  erfahren, die durch Neigung zur Hydratation eine Quellung herbeiführen, im sauren Milieu aber durch Kondensation (II) d. h. Wasserabspaltung eine zusätzliche Vernetzung des Kieselsäuregerüsts nach folgendem Reaktionsschema bewirken:



Dieses Entstehen neuer Sauerstoffbrückenbindungen findet nicht nur in konzentrierten Säuren, sondern, wie der starke Abfall der Glasauslaugung im schwach sauren  $\text{pH}$ -Bereich von 4 bis 6 zeigt, auch bereits in sehr verdünnten Säuren von  $1/10000$  bis  $1/100000$  n statt; die Vernetzung äußert sich als sogenannte Vergütung der Glasoberfläche. Auch bei der Auslaugung durch neutrales Wasser im offenen System kommt es infolge der kontinuierlichen Wegführung der abgespaltenen Basen zur Ausbildung einer oberflächlichen Gelschicht.

Chemisch erheblich andere Verhältnisse liegen vor, wenn der Glasangriff durch neutrales Wasser im geschlossenen System vor sich geht, da hier durch Anreicherung der hydrolytisch abgespaltenen Basen des Glases praktisch ein Glasangriff in wäßriger Lauge vorliegt. Unter Sprengung der Si-O-Si-Bindungen des Kieselsäurenetzwerkes geht dabei Kieselsäure als Anion  $\text{SiO}_3^{2-}$  bzw.  $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$  oder als Kolloidteilchen, das durch Adsorption solcher Ionen oder von OH-Ionen negativ elektrisch geladen ist, in Lösung, wobei die Alkalkationen  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  der hydrolytisch abgespaltenen Lauge als Gegenion wirken. Dabei ist zu berücksichtigen, daß diese gelöste Kieselsäure wie auch andere in Lösung gegangene Glasbestandteile, z. B. Ca, Al, Fe, die sich bei geschlossenem System in der Auslaugflüssigkeit anreichern, hier einen hemmenden Einfluß auf den weiteren Glasangriff ausüben können.

Betrachtet man daher die untersuchte Erhöhung der Auslaugwerte der Natron-Kalk-Gläser durch Neutralsalzlösungen, so handelt es sich hier um Auslaugreaktionen im geschlossenen System, die, wie auch direkt nachgewiesen werden konnte, mit einer verstärkten Auflösung von Kieselsäure, d. h. einer erhöhten Abätzung von Glassubstanz, verknüpft sind. Die Wirkung der

Neutralsalze besteht also offenbar darin, daß durch ihre Gegenwart die Sprengung von Si-O-Si-Bindungen in schwach alkalischen Lösungen erheblich beschleunigt wird.

Da es sich hier effektiv um den Angriff alkalischer Mischlösungen, wenn auch von sehr geringem Gehalt an freien Basen, handelt, ist es in diesem Zusammenhang von Interesse, daß auch solche Mischlösungen mit hohem Gehalt an freien Basen, wie sie z. B. zur Bestimmung der Laugenbeständigkeit des Glases nach DIN 52322 [16] in Form einer Mischung von Natriumcarbonatlösung und Natronlauge benutzt werden, gleichfalls ein stärkeres Angriffsvermögen auf Glas zeigen, als nach der Alkalität dieser Lösung zu erwarten wäre. WESSEL [17] hat 1957 diesbezüglich Untersuchungen zur Wirksamkeit solcher Mischlösungen vorgenommen. Er führt die unerwartet starke Angriffswirkung der  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ - $\text{NaOH}$ -Mischlösung auf eine Steuerung maßgebender Absorptionsvorgänge an der Glasoberfläche durch das Carbonation — in anderen Fällen — durch das Silication — zurück, derart, daß angriffshemmende Fremdionen wie, z. B. das Ba-Ion, die sonst an der Glasoberfläche eine Adsorption erfahren, ausgefällt und auf diese Weise als Inhibitoren unwirksam werden.

Eine solche Anionenwirkung kommt allerdings für den hier untersuchten verstärkten Glasangriff durch Neutralsalzlösungen nicht in Frage, da die vorzugsweise benutzten Halogenidsalze der Alkalien praktisch keine Ausfällung von angriffshemmenden Kationen bewirken dürften. Die festgestellte Abhängigkeit des Neutralsalzeffektes von Art und Konzentration des Kations läßt vielmehr nur den Schluß zu, daß hier in erster Linie Wirkungen des Kations im Sinne einer Lösungsbegünstigung der Kieselsäure vorliegen. Insoweit handelt es sich also um den umgekehrten Fall wie bei den bekannten angriffshemmenden Kationen, z. B. Al, Be, Zn, die durch Konkurrenzadsorption die OH-Ionen verdrängen und so die chemische Resistenz der Silicatgläser gegen wäßrige alkalische Lösungen stark erhöhen. Nach WEYL [18] läßt sich die Inhibitorwirkung dieser Ionen auf Grund der Adsorbierbarkeit dieser positiven Ladungsträger an der negativ elektrisch geladenen Glasoberfläche mittels der Ionenfeldstärke, die durch den Ausdruck  $Z/r^2$  gegeben ist, meist in quantitativer Übereinstimmung mit der Erfahrung erklären;  $Z$  bedeutet hierbei die Wertigkeit und  $r$  den Radius des Ions. WEYL hat diese Feldstärken für die wichtigsten chemischen Elemente der Silicatgläser in einer Tabelle zusammengestellt, die wegen der Stellung der Kationen K, Na und Li hier von Interesse ist und daher in Tabelle 6 wiedergegeben sei. Während

Tabelle 6. Ionenradius und Ionenfeldstärke glasbildender Kationen nach WEYL [18]

Ion	r	Z/r <sup>2</sup>	Ion	r	Z/r <sup>2</sup>
K <sup>+</sup>	1,33	0,56	Th <sup>4+</sup>	1,10	3,3
Ba <sup>2+</sup>	1,43	0,98	Zr <sup>4+</sup>	0,87	5,3
Na <sup>+</sup>	0,98	1,04	Fe <sup>3+</sup>	0,67	6,7
Pb <sup>2+</sup>	1,32	1,15	Al <sup>3+</sup>	0,57	9,2
Sr <sup>2+</sup>	1,27	1,24	Cb <sup>5+</sup>	0,69	10,5
Li <sup>+</sup>	0,78	1,65	Ta <sup>5+</sup>	0,68	10,8
Ca <sup>2+</sup>	1,06	1,78	Be <sup>2+</sup>	0,34	17,4
La <sup>3+</sup>	1,22	2,01	Si <sup>4+</sup>	0,39	26
Nd <sup>3+</sup>	1,15	2,26	P <sup>5+</sup>	0,34	44
Fe <sup>2+</sup>	0,83	2,90	B <sup>3+</sup>	0,20	75
Zn <sup>2+</sup>	0,83	2,90			
Mg <sup>2+</sup>	0,78	3,30			

die Werte der Be-, Al- und Zn-Ionen übereinstimmend mit ihrer stark angriffshemmenden Wirkung sehr hoch liegen, zeigen die in diesem Zusammenhang besonders interessierenden Na- und K-Ionen die niedrigsten Feldstärken neben den bereits etwas höheren Werten der Li-Ionen. Bei den zweiwertigen Kationen Ba und Pb, die ebenfalls kleine Feldstärken besitzen, dürfte allerdings auch die rein chemische Eigenschaft der Löslichkeit bzw. Unlöslichkeit der oberflächlich entstehenden Silicate von Einfluß auf die Auslaugung sein.

Da bei der Glasauslaugung durch Neutralsalzlösungen an der ausgelaugten Glasoberfläche zweifellos eine Adsorption der betreffenden Salzkationen stattfindet, sollte nach dem Feldstärke-Kriterium die Angreifbarkeit des Glases in Richtung abnehmender Ionenfeldstärke d. h. in Richtung Li, Na, K zunehmen, wie es bei den hier mitgeteilten Auslaugversuchen auch vorwiegend festgestellt wurde. Für eine abnehmende Resistenz in der Reihenfolge spricht auch die Beobachtung von WEYL und TERHUNE [19] an Alkaligläsern gleicher molarer Zusammensetzung, daß Lithiumsilicat an der Luft ziemlich stabil, Natriumsilicat weniger beständig, Kaliumsilicat sehr hygroskopisch und Caesiumsilicat zerfließlich sind. Die extreme Stellung des Lithiums dokumentiert sich ferner darin, daß nach DIETZEL [20] aus Dichtebestimmungen an Lithiumgläsern hervorgeht, daß die Lithiumionen eine Verengung des Glasnetzwerkes bewirken im Gegensatz zu den Ka- und Na-Ionen, die das spezifische Volumen vergrößern. Vergleichende Messungen an Gläsern gleichen Alkaligehaltes von SHEYBANY [21] haben, wie DIETZEL an gleicher Stelle berichtet, eine Abnahme der Auslaugbarkeit in Richtung K-, Na-, Li-Glas ergeben, die sich durch die steigende Bindungsfestigkeit und die in gleicher Richtung zunehmende Umhüllung der betreffenden Alkaliionen durch das  $\text{SiO}_2$ -Gerüst zwanglos erklären.

Nachdem aus diesen Überlegungen eine Begünstigung der Auflösung des Kieselsäurenetzwerkes durch die Kationen der betreffenden Neutralsalze zu folgern ist, sei hier noch ein neues experimentelles Ergebnis zu dieser Frage kurz mitgeteilt. Vergleichende Bestimmungen der  $\text{SiO}_2$ -Löslichkeit an Kieselglas und Quarzgrieß in verdünnter Natronlauge einerseits und verschiedenen konzentrierten KCl- und NaCl-Lösungen gleichen NaOH-Gehaltes andererseits bei 100 °C hatten eindeutig das Ergebnis, daß die Kieselsäurelöslichkeit in der neutralsalzhaltigen Lauge wesentlich größer — z. B. in  $m/_{10}$  KCl-Lösung etwa doppelt so groß — ist als in der salzfreien Lauge und die Lösungsgeschwindigkeit der Kieselsäure zunächst mit steigendem Salzgehalt wächst. Der grundsätzlich wichtige Befund, der durch spektralfotometrische  $\text{SiO}_2$ -Bestimmungen mittels des gelben Silico-Molybdatkomplexes verifiziert wurde, aber noch genauer erfaßt werden müßte, bedeutet, daß auch bei Silicatgläsern mit einer größeren Löslichkeit des Kieselsäuregerüsts in alkalischen Neutralsalzlösungen gerechnet werden muß und sich so die erhöhte Auslaugbarkeit vieler Natron-Kalk Gläser durch Neutralsalzlösungen als Folge der veränderten  $\text{SiO}_2$ -Löslichkeit in einfacher Weise erklären dürfte.

Inwieweit die erhöhte Löslichkeit der Kieselsäure selbst durch die bereits früher vom Autor [1] in Betracht gezogene elektrostatische Theorie der Löslichkeitsbeeinflussung von SCHÄRER [22] — als Folge der elektro-

statischen Ladungen der Salzkationen — zu deuten ist, kann erst nach weiteren Untersuchungen über die Löslichkeits- und Adsorptionsgleichgewichte in solchen Systemen konkreter erörtert werden. Im übrigen geht aus den hier mitgeteilten Ergebnissen hervor, daß Glasauslaugungen durch Neutralsalzlösungen sehr komplexe Vorgänge sind und daher eine befriedigende mathematische Erfassung ihres Verlaufs, insbesondere im geschlossenen System, erst nach Klärung der verschiedenen zu berücksichtigenden Parameter möglich sein wird.

## 6. Zusammenfassung

1. An einer großen Anzahl von technischen Natron-Kalk-Gläsern der III. bis V. hydrolytischen Klasse, wie sie insbesondere als Flaschengläser mannigfaltige Verwendung finden, wurde mittels des sogenannten Gießtitrationsverfahrens die Temperaturabhängigkeit der Auslaugung durch Neutralsalzlösungen im geschlossenen System untersucht. Es ergab sich, daß die schon früher bei 100 °C festgestellte, im Vergleich zu Wasser erheblich erhöhte Auslaugbarkeit durch Neutralsalzlösungen, die die meisten dieser Gläser zeigen, auch bei niederen Temperaturen von 75, 50 und 25 °C vorliegt. Während bei 100 °C für niedrigere Salzkonzentrationen von  $m/_{100}$  bis  $m/_{10}$  meist gegenüber Wasser erniedrigte Auslaugwerte beobachtet wurden, steigt bei 50 und 25 °C die Auslaugbarkeit mit der Salzkonzentration ohne ein solches Minimum kontinuierlich an, d. h. die chemische Angreifbarkeit solcher Gläser durch Neutralsalzlösungen ist auch bei Raumtemperatur meist größer als durch Wasser.

2. Die Erhöhung der Glasauslaugung tritt insbesondere bei Lösungen der Neutralsalze der Alkalimetalle Natrium, Kalium, Rubidium und Caesium, z. B. NaCl, KCl, RbCl, CsCl, in Erscheinung. Bei gleicher molarer Konzentration des Kations der Neutralsalzlösung, z. B. von KCl, KBr, KI,  $\text{KNO}_3$ , wurden praktisch gleiche Auslaugwerte ermittelt, d. h. der Salzeffekt bei diesen Glasauslaugungen ist im wesentlichen durch die Kationenkonzentration gegeben.

Natriumsalze bewirken in gleicher molarer Konzentration und bei gleichem  $\text{p}_H$ -Wert meist geringere Erhöhungen der Auslaugwerte als Kaliumsalze, die die stärksten Effekte zeigen und, soweit untersucht, auch nicht von den Rubidium- und Caesiumsalzen mit ihrem noch größeren Ionendurchmesser übertroffen werden. Eine Ausnahme in der Reihe der Alkalimetalle bilden lediglich die Salze des leichtesten Elementes, des Lithiums, die bei Natron-Kalk-Gläsern — auch in Suprapurheit — vorwiegend Erniedrigungen und nur ausnahmsweise geringe Erhöhungen der Auslaugwerte ergaben.

3. An einer repräsentativen Auswahl von 15 technischen Natron-Kalk-Gläsern wird gezeigt, daß die Mehrzahl dieser Gläser, die der III. bis V. hydrolytischen Klasse angehören, bei 100 °C durch Neutralsalzlösungen eine erhöhte Auslaugung erfahren, deren Größe von der chemischen Glaszusammensetzung abhängt. Aus den mitgeteilten Analyseergebnissen geht hervor, daß Gläser mit relativ hohem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt eine wesentlich größere chemische Resistenz gegen Neutralsalzlösungen aufweisen.

4. Die Auslaugwerte von Natron-Kalk-Gläsern bei der Auslaugung durch Neutralsalzlösungen hängen sehr

vom Bereich der Wasserstoffionenkonzentration ab, in dem der gesamte Auslaugungsvorgang verläuft, insbesondere von dessen Anfangswert, der durch den  $p_H$ -Wert der Salzlösung bestimmt wird. Bei Temperaturen von 100 °C ergaben sich für einen Gesamtverlauf im schwach sauren Bereich d. h. etwa von  $p_H = 3$  bis 6 Minimalwerte der Auslaugung, im Bereich von  $p_H = 4$  bis 10 Maximalwerte der Angreifbarkeit und im zunehmend alkalischen Bereich d. h. von  $p_H = 7$  bis 11 absinkende Werte des Glasangriffs.

5. Aus der ermittelten Abhängigkeit der Neutralsalzwirkung von Art und Konzentration des Kations wird im Zusammenhang mit bisherigen Erkenntnissen über

die Glasauslaugung geschlossen, daß die erhöhte Angreifbarkeit in solchen Salzlösungen durch eine größere Löslichkeit der Kieselsäure infolge der Gegenwart der Kationen zustande kommt. Als experimenteller Beweis hierfür wird mitgeteilt, daß vergleichende Bestimmungen der Kieselsäurelöslichkeit von Quarz und Kieselglas in verdünnter Natronlauge einerseits und in Neutralsalzlösungen von gleichem Laugengehalt andererseits eindeutig eine Erhöhung der Kieselsäurelöslichkeit in den alkalischen Salzlösungen ergaben.

Der Autor dankt seinem langjährigen Mitarbeiter, Herrn HANS TÄUBER, für die verständnisvolle und korrekte Durchführung der zahlreichen Einzelversuche zu dieser Arbeit.

## 7. Literatur

- [1] WIEGEL, E.: Über die Heißauslaugung von Silicatgläsern durch Neutralsalzlösungen. Glastechn. Ber. **37** (1964) S. 141–147.
- [2] RÖMPP, H.: Chemielexikon. 5. Aufl. Stuttgart: Franckh'sche Verlagsbuchh. 1962. S. 2394. [Ref. Glastechn. Ber. **35** (1962) S. 303.]
- [3] WIEGEL, E.: Über die Heißauslaugung von Silicatgläsern durch hochverdünnte Säuren. Glastechn. Ber. **38** (1965) S. 166–171.
- [4] O. Verf.: Normblatt DIN 12111 (Januar 1962): Prüfung von Glas. Bestimmung der Wasserbeständigkeit (Gieß-Titrationsverfahren) und Einteilung der Gläser in hydrolytische Klassen. Berlin und Köln: Beuth-Vertr. [Ref. Glastechn. Ber. **35** (1962) S. 265.]
- [5] WIEGEL, E.: Über die Beeinflussung der Heißauslaugung von Silicatgläsern durch Metallspuren. Glastechn. Ber. **34** (1961) S. 259–268.
- [6] LUX, H.:  $p_H$ -Messungen an ungepufferten Lösungen. Z. Elektrochem. **48** (1942) S. 210–219.
- [7] O. Verf.: Salzfehler. In: KORDETZKI, W.: Taschenbuch der praktischen  $p_H$ -Messung für wissenschaftliche Laboratorien und technische Betriebe. 3. Aufl. München: Müller und Steinicke 1938. Ind.-Labortabelle, S. 221.
- [8] SCHRÖDER, H.: Über die Angreifbarkeit des Glases durch Lösungen mit  $p_H$ -Werten nahe 7. Glastechn. Ber. **26** (1953) S. 91–97.
- [9] SCHWABE, K.: Zur  $p_H$ -Verschiebung von wäßrigen Säurelösungen durch Neutralsalze. Z. phys. Chem. N. F. **41** (1964) S. 368–373.
- [10] KEPPELER, G. und THOMAS-WELZOW, M.: Die Zeitabhängigkeit des Wasserangriffs auf Glas. Glastechn. Ber. **11** (1933) S. 205–208.
- [11] BEATTIE, J. R.: The corrosion of glass surfaces. J. Soc. Glass Technol. **36** (1952) S. 37–45.
- [12] ŽAGAR, L. und SCHILLMÖLLER, A.: Über die physikalisch-chemischen Vorgänge bei der Wasserauslaugung von Glasoberflächen. Glastechn. Ber. **33** (1960) S. 109 bis 116.
- [13] HOLLAND, L.: The properties of glass surfaces. London: Chapman & Hall 1964. S. 132. [Ref. Glastechn. Ber. **39** (1966) S. 436.]
- [14] BERGER, E.: Grundsätzliches über die chemische Angreifbarkeit von Gläsern. I. Glastechn. Ber. **14** (1936) S. 351–360.
- [15] GEFFCKEN, W. und BERGER, E.: Grundsätzliches über die chemische Angreifbarkeit von Gläsern. II. Glastechn. Ber. **16** (1938) S. 296–304.
- [16] O. Verf.: Normblatt DIN 52322 (Oktober 1957): Prüfung von Glas. Bestimmung der Laugenbeständigkeit. Berlin und Köln: Beuth-Vertr. [Ref. Glastechn. Ber. **31** (1958) S. 251.]
- [17] WESSEL, H.: Glasangriff durch alkalische Mischlösungen. Silikattechn. **2** (1951) S. 17–20. [Ref. Glastechn. Ber. **25** (1952) S. 335.]
- [18] WEYL, W. A.: Some practical aspects of the surface chemistry of glass. Part IV. Glass Ind. **28** (1941) S. 408 bis 412. [Ref. Glastechn. Ber. **22** (1948/49) S. 430.]
- [19] WEYL, W. A. und TERHUNE, N. A.: Crystal chemistry applied to "foreign atoms" in titanate ceramics. Glass Ind. **62** (1953) Nr. 2, S. 23–27, 40–41. Siehe auch: SALMANG, H.: Die physikalischen und chemischen Grundlagen der Glasfabrikation. Berlin: Springer 1957. S. 17. [Ref. Glastechn. Ber. **31** (1958) S. 37.]
- [20] DIETZEL, A.: Glasstruktur und Glaseigenschaften. Glastechn. Ber. **22** (1948) S. 212–224. Siehe auch: SALMANG, H.: Die physikalischen und chemischen Grundlagen der Glasfabrikation. Berlin: Springer 1957. S. 16, 67. [Ref. Glastechn. Ber. **31** (1958) S. 37.]
- [21] SHEYBANY, H. A.: Diss. TH München 1946.
- [22] SCHÄRER, A.: Theorie der Löslichkeitsbeeinflussung bei starken Elektrolyten. Phys. Z. **43** (1942) S. 145–159. Vgl. EGGERT, J.: Lehrbuch der physikalischen Chemie. Leipzig: Hirzel 1944. S. 513. (49710)

DK 662.613.5:546.224-31:662.753:662.767:666.1.031.13:53.08

## Zum Einfluß des Ofengasschwefels auf die Glasschmelze

### Teil II. Diskussion der Meßergebnisse\*)

Von HEINZ MEIER ZU KÖCKER, Berlin, und JOACHIM BRANDT, Aachen

(Mitteilung aus dem Rudolf-Drawe-Institut für Brennstofftechnik der Technischen Universität Berlin und dem Institut für Brennstoffchemie der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen)

(Eingegangen am 2. September 1968)

Im Anschluß an die im ersten Teil dieser Arbeit mitgeteilte Methode zur Meßwertermittlung werden nunmehr die experimentellen Meßergebnisse in ihrem komplexen Zusammenhang gedeutet, wobei vor allem der korrespondierende Einfluß vom Schwefelgehalt des Brennstoffes und von der Gas- bzw. Schmelzentemperatur hervorzuheben ist. Abschließend werden die Versuchsergebnisse im Vergleich mit Ergebnissen früherer Laborversuche diskutiert.

Im ersten Teil dieses Berichtes über den Einfluß des Ofengasschwefels auf die Glasschmelze wurde bereits auf die erheblichen Schwierigkeiten hingewiesen, die sich der experimentellen Bestimmung kleinster Schwefelmengen im Glas bzw. der analytischen Verfolgung der

Schwefeloxidaufnahme durch die Glasschmelze entgegenstellen.

\*) Teil I: Experimentelle Untersuchungsmethodik und Meßwertermittlung. Glastechn. Ber. **42** (1969) Nr. 5, S. 186 bis 192.