662. Und endlich verschiedene Verfahren: Hochvakuumtechnologie (Dehydration, Metallurgie, Destillation, Metallverdampfung usw.), R. S. MORSE [Ind. Engng. Chem. ind. Edit. **39** (1947) S. 1564]; Filtration [Schweizer Bau-Ztg. **124** S. 21]; Lactionierung M. GUT u. D. A. PRINS [Helv. chim. Acta **30** (1947) S. 1223]; Gasanalyse C. E. RANSLER [Analyst **72** (1947) S. 504]; Wärmebehandlung im Vk. A. EISENSTEIN [J. appl. Phys. **17** (1946) S. 434], W. H. BRATTEIN u. W. SHOKLER [Phys. Rev. (2) **72** (1947) S. 34], F. C. THOMPSON u. N. C. SAHA [J. Iron Steel Inst. **147** (1943) S. 121], C. F. HOLMBOE (N. P. 70292, 70486 u. 70486 u. 70691/46). Färben unter vermindertem Druck L. BONNET [Teintext **9** (1944) S. 78]. Vk.-Packung A. B. C-UNAN (A. P. 2400390/46), L. C. CARTWRIGHT [Ind. Engng. Chem. anal. Edit. **18** (1946) S. 779].

Wenn damit der Bericht über die „Fortschritte der Vk.-Technik" abgeschlossen wird, so wird ein Anspruch auf Vollständigkeit nicht erhoben. Immerhin aber zeigen die vielen Hinweise die Fülle der vakuumtechnischen Arbeiten, deren Mannigfaltigkeit und Vielseitigkeit. (19255)

Kurzbeitrag.

DK 666.171:667.4:620.193.4

Güteanforderungen an Tintengläser.

(Mitteilung aus dem Technisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule Hannover,

Direktion: Em. Prof. Dr. G. KEPPELER.)

(Eingegangen am 2. November 1950.)

Ein Sonderfall, der im Verlauf der zahlreichen in unserem analytischen Laboratorium durchgeführten Untersuchungen an handelsüblichen Gläsern der Nachkriegszeit auftrat, gibt Veranlassung, die Frage nach den Güteanforderungen, die an solche Gläser gestellt werden müssen, erneut aufzuwerfen.

In den Jahren von 1946 an sind von uns zahlreiche Gläser verschiedener Glashütten analysiert und auf ihre hydrolytische Haltbarkeit untersucht worden. So konnte ein gewisser Überblick über die hydrolytischen Eigenschaften der nach dem Kriege für verschiedene Verwendungszwecke erschmolzenen Gläser erhalten werden. Zur Prüfung der Auslaugbarkeit an Bruchflächen wurde die Grießmethode nach KEPPELER und IPPACH [1] angewendet, bei einem Teil der Gläser wurde auch die Auslaugbarkeit an Formflächen nach der MYLIUSschen Extraktionsmethode bestimmt. Wir entschieden uns für diese Methode einerseits aus apparativen Gründen, andererseits aber auch, um bessere Vergleichsmöglichkeiten mit der großen Zahl der in früheren Jahren von KEPPELER und Mitarbeitern in dieser Richtung angestellten Untersuchungen zu erhalten. Im übrigen können nach KEPPELER und THOMAS-WELZOW [2] die mit einer der beiden Methoden erhaltenen Werte mit einer für die meisten Fälle ausreichenden Genauigkeit auf die andere Methode umgerechnet werden. Die Festlegung der Grenze zu den mangelhaften Gläsern stimmt überdies für beide Methoden in der Größenordnung überein, wobei auf Grund der Standardmethode der DGG sogar noch etwas höhere Anforderungen gestellt werden. Dieser Unterschied ist aber für den nun zu schildernden Fall unerheblich.

Es waren uns zur Untersuchung aus der Produktion einer Glashütte eine Reihe Tintenflaschen vorgelegt worden, die mit Füllhaltertinte gefüllt waren und deren Inhalt verschiedene Stadien der Zersetzung aufwies. Die am stärksten zersetzten Proben der Tinte hatten dabei eine sehr helle schwach rosa Färbung mit einem bräunlichen Stich angenommen. Alle Flaschen waren etwa zur gleichen Zeit gefüllt worden und hatten etwa ein Jahr gelagert. Eine Prüfung der Tinte hatte ergeben, daß sie Indikatoreigenschaften besaß und auf Alkalizusatz im Farbton von tiefblau über violett nach tiefdunkelrot umschlug. Dem Umschlag ging eine langsam verlaufende Entfärbung parallel, die durch Säurezusatz wieder aufgehoben werden konnte. Damit stand fest, daß die Zersetzung der Tinte auf Alkaliabgabe des Glases zurückzuführen war.

Die Flaschen wurden nach dem Zersetzungsgrad der in ihnen enthaltenen Tinte geordnet und das Glas mit der Grießmethode nach KEPPELER-IPPACH auf seine Auslaugbarkeit geprüft. Um einen zahlenmäßigen Vergleich der gefundenen Auslaugbarkeiten mit dem Zersetzungsgrad der Tinte zu ermöglichen, wurde als Kennzahl für diesen die Anzahl ccm n/10 NaOH gewählt, die in 100 ccm der unzersetzten Tinte denselben Farbton erzeugte, wie er in den verschiedenen Flaschen aufgetreten war.

Die Ergebnisse der Untersuchung sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Nr.	Farbe des Glases	Zersetzungsgrad der Tinte	Auslaugbarkeit in mg nach KEPPELER (gefunden)	Auslaugbarkeit in mg n. Standardmethode (berechnet)	Klasse
1	braungelb	1,5	181	109	V
2	braun	3	190	114	V
3	braun	4	226	136	V
4	braun	6,5	242	145	V
5	braun	7,5	316	190	V
6	gelb-grün	12	618	371	V

Die hydrolytische Angreifbarkeit sämtlicher Gläser erwies sich als extrem hoch, außerdem sind aber auch die außerordentlich großen Unterschiede in der Auslaugbarkeit der Gläser, die von ein und derselben Hütte für denselben Zweck hergestellt wurden, bemerkenswert. Diese Tatsachen lassen sich wohl nur durch das Fehlen jeglicher Sorgfalt in der Gemengeherstellung erklären.

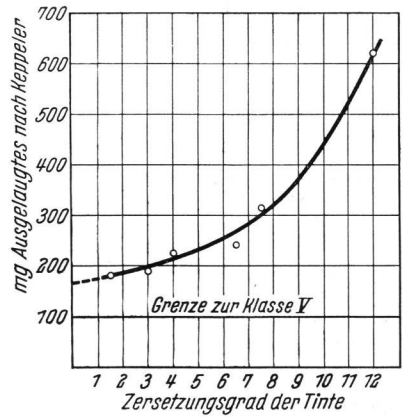

Bild 1. Abhängigkeit der Zersetzung der Tinte von der Auslaugbarkeit des Glases.

Die Bestimmung des Zersetzungsgrades der Tinte erhebt keinen Anspruch auf Exaktheit, da verschiedene wichtige Faktoren wie das Verhältnis des Inhaltes zur inneren Oberfläche der Flaschen, die genaue Dauer der Einwirkung, Art der Lagerung usw. nicht bekannt waren und daher keine Berücksichtigung finden konnten. Trotzdem ist ein Zusammenhang deutlich erkennbar. Angesichts der Unsicherheit in der Bestimmung des Zersetzungsgrades läßt sich dieser Zusammenhang noch überraschend gut in erster Annäherung durch die in Bild 1 gezeichnete Kurve wiedergeben.[1])

Wagt man die Extrapolation auf den Zersetzungsgrad 0, so käme man zu einer Auslaugbarkeit von etwa 160 mg nach KEPPELER, entsprechend einer Auslaugbarkeit nach der Standardmethode von etwa 96 mg. Ein solches Glas würde demnach im Laufe eines Jahres die in ihm enthaltene Tinte nicht merklich beeinflussen, obwohl es bereits eine um etwa 60% höhere Auslaugbarkeit hätte, als der Grenze zur Klasse V entspricht. Dadurch wird die extrem hohe Angreifbarkeit der untersuchten Gläser noch deutlicher erkennbar.

An diese Ergebnisse möge nun eine Betrachtung angeknüpft werden. Die Anforderungen, die seitens der Verbraucher an das Glas gestellt werden, sind nach JEBSEN-MARWEDEL [3] oft übertrieben hoch. In dem Vorschlag von SCHMIDT und SPÄTE [4], in dem Mindestanforderungen bezüglich der Auslaugbarkeit von Gläsern für die verschiedenen Verwendungszwecke ausgearbeitet worden sind, sind diese

[1]) Diese Tatsache ist bemerkenswert. Die Tintengläser sind offenbar geradezu ein Musterbeispiel für die Einflüsse, die durch ein schlechtes Glas auf den Flascheninhalt ausgeübt werden, da diese hier einmal deutlich sichtbar werden und sich innerhalb gewisser Grenzen sogar in ihrer Größe abschätzen lassen.

Anforderungen bereits auf ein erträgliches Maß eingeschränkt. Dieser Vorschlag ist zwar nicht bindend, wird aber im ganzen als maßgeblich angesehen.

In der Tat hat sich gezeigt, daß die in diesem Vorschlag festgelegten Grenzauslaugbarkeiten für Gläser der verschiedenen Verwendungszwecke bei den von KEPPELER und Mitarbeitern in früheren Jahren untersuchten Gläsern nur selten, bei allen von uns untersuchten Gläsern der Nachkriegszeit bisher nur in einem Falle um ein Geringes überschritten wurden, ihnen also auch in bezug auf die Praxis durchaus reale Bedeutung zukommt. Zwecks Nachprüfung wurden nochmals ausgesprochene Verpackungsgläser von vier verschiedenen Hütten auf ihre Auslaugbarkeit untersucht. Darunter befanden sich zwei Tintengläser, die nachweislich auf dieselbe Tinte während der Lagerung keinen zersetzenden Einfluß ausübten, und ein Glas, das nach Angaben der betreffenden Hütte gegen Ende einer Wannenreise hergestellt und uns auf unseren ausdrücklichen Wunsch zur Untersuchung eingesandt worden war.

Die Untersuchung dieser Gläser auf ihre Auslaugbarkeit bestätigte erneut die Tatsache, daß die Grenze zwischen brauchbaren und mangelhaften Gläsern, die streng genommen ursprünglich nur für Apparategläser aufgestellt worden ist, von der Seite der Glasindustrie auch für gewöhnliches Verpackungsglas im großen und ganzen eingehalten wird, die Klassifizierung der Apparategläser also auch für Gebrauchsgläser entsprechend angewendet werden kann.

Daß dabei geringe Überschreitungen dieser Grenze durchaus noch keine absolute Unbrauchbarkeit des Glases bedeuten müssen, ist bekannt und im Falle der untersuchten Tintengläser aus der graphischen Darstellung der Ergebnisse deutlich ersichtlich. Wenn jedoch wie hier die Auslaugbarkeit zwischen dem doppelten und dem sechsfachen des Grenzwertes liegt, dann ist ein solches Glas nicht mehr als mangelhaft, sondern als völlig unbrauchbar zu bezeichnen.

Der geschilderte Vorfall ist nach allen bisherigen Erfahrungen ein Einzelfall. Dennoch ist es enttäuschend, wenn in einer Zeit, in der die Beziehungen zwischen Glaszusammensetzung und Auslaugbarkeit weitgehend geklärt sind, ein Fall wie dieser auftreten und sogar gerichtlich verteidigt werden kann, obwohl die Güteanforderungen von Seiten der Glasindustrie erfahrungsgemäß sonst immer eingehalten werden und nach unserer Ansicht auch kein zwingendes Bedürfnis besteht, schlechtere Gläser zu schmelzen.

Immerhin zeigt dieser Fall, daß es wünschenswert wäre, zu einer rechtsverbindlichen Festsetzung der an handelsübliche Gläser zu stellenden Güteanforderungen zu gelangen, wie es bei anderen Industrien zum Teil schon der Fall ist, wobei der erwähnte Vorschlag von SCHMIDT und SPÄTE eine gute Grundlage bieten würde. Auf jeden Fall müßte aber in bezug auf die Auslaugbarkeit, die ja im Gebrauch neben der Zerbrechlichkeit am meisten störend in Erscheinung tritt, eine Grenze geschaffen werden, jenseits der ein Glas nicht mehr als der Werkstoff „Glas" im handelsüblichen Sinn bezeichnet werden darf. Hans GOETZKE. (19545)

Schrifttum.

[1] 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.]

[2] KEPPELER, G. und THOMAS-WELZOW, M.: Zum Wasserangriff an Kalk-Alkali-Kieselsäure-Gläsern. Keram. Rdsch. **42** (1934) S. 69—71, 81—83, 96—99, 122—124, 136—138. [Ref. Glastechn. Ber. **12** (1934) S. 393.]

[3] JEBSEN-MARWEDEL, H.: Glastechnische Fabrikationsfehler. Berlin: Springer, 1936. S. 238.

[4] Fachausschußbericht der DGG Nr. 26: Vorschläge für die wünschenswerten Haltbarkeitsanforderungen an die einzelnen Glassorten. (1933).

Referate.

1a. Physik.

DK 531.44

Versuche über Scheibenreibung. Kurt PANTELL. — Forsch. Ing. Wes. **16** (1949/50) Nr. 4, S. 97—108.

Nach Versuchen von FÖTTINGER wird errechnet, welche Bremswirkung ein flüssiges Medium auf eine sich darin drehende Scheibe ausübt. (Beispiel der Glasindustrie: Unter dem Glasspiegel umlaufende Scheiben der Pöting-Saugblas-Maschinen.) G. Stk. (19252/1a)

DK 531.754

Bestimmung der Glasdichte mit der Schwebemethode. Ein Gerät mit Wasserbad zur Produktionskontrolle in Glashütten. (Glass densities by settling method. Water-bath apparatus for production control in glass plants.) Mellen A. KNIGHT. — J. Amer. ceram. Soc. **28** (1945) Nr. 11, S. 297—302.

Die Arbeit stellt eine Anleitung dar zur Durchführung der Dichtemessung nach der Schwebemethode in der Form wie sie von KNIGHT durch Anwendung steigender Badtemperatur d. h., mit absinkenden Prüfstücken (etwa 2 g Gewicht) entwickelt wurde. Die Temperatur wird abgelesen, wenn das Prüfstück eine Marke des Prüfzylinders passiert. Als Schwereflüssigkeiten werden Bromnaphthalin und Tetrabromäthan verwendet. Zwischen Dichten von 2,4 und 2,6 g/cm³ wird der Temperaturkoeffizient der Mischung mit —0,00171 g/cm³·°C angegeben.

Die Art der Probeentnahme wird genau beschrieben und diskutiert. Der Verfasser empfiehlt, die Probestücke immer aus demselben Teil einer einwandfrei gekühlten Probeflasche zu entnehmen und hält Nachkühlung für überflüssig. Es wird empfohlen, das Vergleichsstück ebenfalls aus der laufenden Produktion zu entnehmen. Das Vergleichsstück unterscheidet sich vom Prüfstück zweckmäßig um etwa 0,001—0,002 g/cm³ (0,6—1,2 °C). Auf Absolutwerte wird im allgemeinen verzichtet und die Dichtedifferenz ohne Rechnung in Temperaturunterschieden ausgedrückt. Ist die Dichte Ds des Vergleichsstückes bekannt, so ist die Dichte Dx des Prüfstückes

$$Dx = Ds + F\,(Tx - Ts)$$

wobei Tx = Meßtemperatur
Ts = Bezugstemperatur von Ds
F = Temperatur-Dichtefaktor der Flüssigkeit.

Die Reproduzierbarkeit der Methode wird mit

$$\pm\ 0{,}0001\ \mathrm{g/cm^3}$$

angegeben. F. Si. (18197/1a)

DK 531.754

Berechnung der Dichte und des spezifischen Gewichts von Hohlglas, Korrekturen für die Temperatur und den Auftrieb in Luft. (Calculation of density and specific gravity data for container glasses: corrections for temperature and air buoyancy.) Mellen A. KNIGHT. — Glass Ind. **26** (1945) Nr. 4.

Der Verfasser definiert zunächst den Begriff „Dichte" und „spezifisches Gewicht" und gibt die Umrechnungszahlen an. Es ist üblich geworden als Bezugstemperatur 20° C zu wählen. Bei den Meßtemperaturen von 10—50° C der WESTPHALschen und der Schwebemethode ist der Temperaturkoeffizient der Dichte eine Konstante, während dies beim spezifischen Gewicht wegen der nicht linearen thermischen Ausdehnung des Wassers nicht der Fall ist. Für ein gewöhnliches Soda-Kalk-Silikat-Glas ist

$$dD/dT = -\ 0{,}00007\ \mathrm{g/cm^3 \cdot {}^\circ C}.$$

Eine Korrektionstabelle der Dichte für alle üblichen Meßtemperaturen wird angegeben, desgleichen eine Korrektionskurve für das spezifische Gewicht. Abschließend werden für beide Methoden sehr ausführliche Angaben über die Auswertung der Meßergebnisse gemacht. Die Arbeit ist für die Einarbeitung in die Probleme der Dichtekontrolle sehr wertvoll. F. Si. (18356/1a)

DK 531.754:666.11.016.2

Glaszusammensetzung und Dichteänderungen. (Glass composition and density changes.) Robert M. ELLIOT. — J. Amer. ceram. Soc. **28** (1945) Nr. 11, S. 303—305.